ORSAY
Série A, n°
N° d'ordre :
899.

Inscrit aux archives originales du
Centre de Documentation
du C. N. R. S. sous le N°
A. O. 6422

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES-SCIENCES
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

PAR

Jean-Marc DENIS

Sujet de la Thèse :

SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES : ACCÈS AUX [4] ROTANES ET AUX [3] ROTANES

SOUTENUE LE 27 JANVIER 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. M. CONIA — PRÉSIDENT

H. B. KAGAN
M. BERTRAND
MME I. FELKIN
— EXAMINATEURS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549210_0014

ORSAY
Série A, n°
N° d'ordre :

Inscrit aux archives originales du
Centre de Documentation
du C. N. R. S. sous le N°
A. O. 6422

THÈSE

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES-SCIENCES
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

PAR

Jean-Marc DENIS

Sujet de la Thèse :

SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES : ACCÈS AUX (4) ROTANES ET AUX (3) ROTANES

SOUTENUE LE 27 JANVIER 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. M. CONIA — PRÉSIDENT

H. B. KAGAN
M. BERTRAND
MME I. FELKIN
— EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur J.M. CONIA

A mes parents

A Catherine

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J.M. CONIA

Ses précieux conseils, sa constante disponibilité et ses encouragements ont permis la réalisation de cette thèse.

Qu'il veuille bien trouver ici l'hommage de ma reconnaissance

J'adresse aussi mes sincères remerciements :

Madame I. FELKIN	Maître de Recherche à l'Institut des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette.
Monsieur M. BERTRAND	Professeur à l'Université des Sciences de Marseille.
Monsieur H. KAGAN	Professeur à l'Université de Paris-Sud.

qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie enfin mes camarades de laboratoire et le Personnel du Département de Chimie de Caen pour leur aide efficace et amicale.

PLAN

page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - LES SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES 5

I - Synthèse en séries spirohexanones 6
II - Dispiro[2.1.2.1]octanone-4 15
III - Dispiro[2.O.2.2]octanone-4 19
IV - Trispiro[2.O.2.O.2.1]décanone 25
V - Dispiro[2.O.2.2]octanedione-7,8 27

CHAPITRE II - SYNTHESE DES HYDROCARBURES DANS LA SERIE DU [4] ROTANE : LE [4]ROTANE PARFAIT ET LES [4]ROTANES IMPARFAITS. 32

Introduction 33
I - Synthèse du trispiro[2.O.2.O.2.1]décane 34
II - Synthèse du dispiro[2.1.2.1]octane 35
III - Synthèse du tétraspiro[2.O.2.O.2.O.2.O] dodécane ou [4] rotane 37

CHAPITRE III - VOIES D'ACCES AUX [3]ROTANES A PARTIR DES SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES 39

Introduction 40
I - Action de réactifs nucléophiles sur la bromo-4 spirohexanone-5 et la tosyloxy-8 dispiro[2.O.2.2]octanone-8 42
II - Comportement thermique du diméthoxy-2,2 cyclobutanol et de l'hémi-acétal de l'hydroxy-8 dispiro[2.O.2.2]octanone-7 47
III - Photolyse de la dispiro[2.O.2.2]octanedione-7,8 : 54
1) dans un solvant inerte 56
2) en présence d'acrylate de méthyle 57
- le [3]rotane carboxylate de méthyle
3) dans l'éthylène liquide 59
- le [3] rotane

P L A N

P L A N

	page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - LES SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES	5
I - Synthèse en séries spirohexanones	6
II - Dispiro [2.1.2.1] octanone-4	15
III - Dispiro [2.O.2.2] octanone-4	19
IV - Trispiro [2.O.2.O.2.1] décanone	25
V - Dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8	27
CHAPITRE II - SYNTHESE DES HYDROCARBURES DANS LA SERIE DU [4] ROTANE : LE [4] ROTANE PARFAIT ET LES [4] ROTANES IMPARFAITS.	32
Introduction	33
I - Synthèse du trispiro [2.O.2.O.2.1] décane	34
II - Synthèse du dispiro [2.1.2.1] octane	35
III - Synthèse du tétraspiro [2.O.2.O.2.O.2.O] dodécane ou [4] rotane	37
CHAPITRE III - VOIES D'ACCES AUX [3] ROTANES A PARTIR DES SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES	39
Introduction	40
I - Action de réactifs nucléophiles sur la bromo-4 spirohexanone-5 et la tosyloxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-8	42
II - Comportement thermique du diméthoxy-2,2 cyclobutanol et de l'hémi-acétal de l'hydroxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-7	47
III - Photolyse de la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 :	54
1) dans un solvant inerte	56
2) en présence d'acrylate de méthyle	57
- le [3] rotane carboxylate de méthyle	
3) dans l'éthylène liquide	59
- le [3] rotane	

CHAPITRE IV - PROPRIETES SPECTRALES 63

I - Rappel des propriétés particulières du cyclopropane 64

II - Propriétés spectrales comparées des spirocyclopropylcyclobutanones, des [4] et [3] rotanes et de leurs dérivés 68

1) Spectres de RMN 68
- Résonance des protons cyclopropaniques
- Résonance des protons liés aux carbones du cycle central

2) Spectres infrarouges 79

3) Spectres ultraviolets 83

Conclusion 86

PARTIE EXPERIMENTALE 88

CONCLUSION GENERALE 122

BIBLIOGRAPHIE

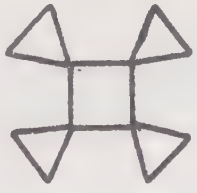
INTRODUCTION

La chimie des petits cycles a connu ces dernières années un développement considérable. L'une des idées directrices des chimistes est de mieux cerner les caractères particuliers des cycles à trois et à quatre atomes de carbone, de les vérifier, éventuellement de les mesurer, pour ensuite les provoquer ou les accentuer. La particularité essentielle de ces systèmes est l'énergie de tension qui leur confère une réactivité accrue et des propriétés nouvelles.

Des formes géométriques familières, telles que le cubane, le prismane, les propellanes, etc.. ont été créées par l'organicien ; on conçoit qu'au delà de l'harmonie et de la simplicité des formes, chaque système apporte par ses propriétés physico-chimiques un enrichissement des connaissances, éventuellement la vérification d'une hypothèse, une base d'étude pour les théoriciens sur le modèle à l'état fondamental et sur les propriétés nouvelles que de tels systèmes peuvent posséder.

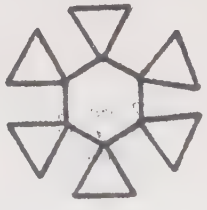
A été entreprise dans cet esprit, au laboratoire, la synthèse de systèmes polycyclopropylspiraniques dont le cycle central comporte 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone. L'aspect de ces molécules rappelant celui d'une roue à aube, a été proposé pour elles, dans un but de simplification, le nom général de rotanes (du latin rota : roue), en appelant, par analogie avec les annulènes : [3] rotane, [4] rotane .... les hydrocarbures dont le cycle central est à trois, quatre ... etc., atomes de carbone.

[3] rotane



[4] rotane

[5] rotane



[6] rotane

Par extension, les hydrocarbures dont tous les atomes du cycle ne sont pas cyclopropylspiraniques seront appelés rotanes imparfaits

Les premiers travaux dans ce domaine ont porté sur la synthèse du [5] et des hydrocarbures de la série [RIPOLL et CONIA (1)].

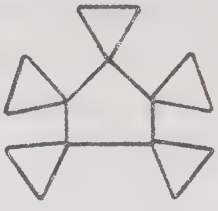
Dispiro [2.O.2.3] octane

Dispiro [2.1.2.2] octane

Trispiro [2.O.2.O.2.2] undecane

Trispiro [2.O.2.1.2.1] undecane

Tétraspiro [2.O.2.O.2.O.2.1] tridecane



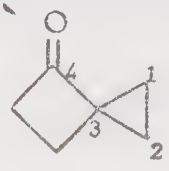
[5] rotane

L'analyse des spectres (IR, RMN et UV) a montré que ces composés ne possédaient pas de propriétés particulières, à l'exception du [5] rotane. Sa chaleur de formation ΔH_f, calculée par la méthode des groupes de FRANKLIN en tenant compte des énergies de tension, est de l'ordre de 110 kcal/mole à 25°. Malgré cette valeur très forte de ΔH_f, le [5] rotane jouit d'une très grande stabilité thermique. Il a été retrouvé inchangé après un chauffage d'une heure à 300° en tube scellé. De plus, le spectre UV présente dans la région de transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ du benzène (245 - 275 mn) une structure fine que le tétraspiro [2.O.2.O.2.O.2.1] tridécane ne possède pas, et qui a été attribuée à un certain caractère aromatique.

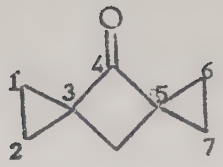
L'objet de ce travail est la synthèse et l'étude des propriétés des [4] et [3] rotanes et des rotanes imparfaits correspondants notamment les cyclobutanones.

Nous développerons dans un premier chapitre la synthèse de six spirocyclobutanones, qui nous ont servi de composés modèles ou d'intermédiaires pour accéder aux [4] et [3] rotanes, à savoir :

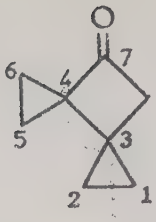
Spirohexanone-5



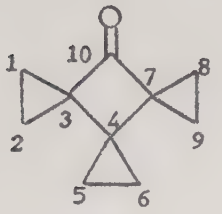
Spirohexanone-4



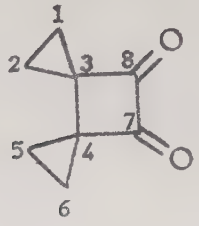
Dispiro [2.1 2.1] octanone-4



Dispiro [2.O 2 2] octanone-7

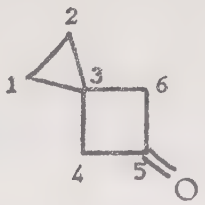


Trispiro [2.O.2.O.2 1] décanone-10



Dispiro [2.O.2.2] décanone-7,8

N.B. Les noms de ces composés et leur numérotation sont conformes aux règles internationales de nomenclature : PARIS 1957 (2) : Pour un hydrocarbure monospiranique, les atomes de carbone sont numérotés consécutivement en commençant par le plus petit cycle sur le carbone voisin du carbone spiranique, en numérotant ce cycle, puis le carbone spiranique et le second cycle.



Spirohexanone -5

Dans un système polyspiranique, le numétrotage commence, sur un cycle spiranique terminal, par l'atome lié au carbone spiranique, les autres atomes spiraniques devant posséder la numérotation la plus basse.

La synthèse de ces spirocyclopropylcyclobutanones fait appel à des méthodes variées, telles que l'hydrogénolyse, l'électrolyse, la condensation acyloine, les solvolyses, les oxydations, etc ...

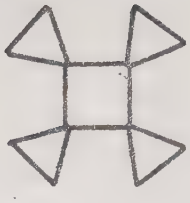
Dans un deuxième chapitre sera traitée la synthèse du [4] rotane et des [4] rotanes imparfaits. On sait à partir du carbonyle d'une cyclanone par une réaction de WITTIG, puis une réaction de SIMMONS, créer un groupe cyclopropylspiranique. Seront synthétisés de cette manière, les hydrocarbures inconnus de la série du [4] rotane, à savoir :

Spirohexane

Dispiro [2.1.2.1] octane

Dispiro [2.0.2.2] octane

Trispiro [2.0.2.0.2.1] décane



[4] rotane

Dans un troisième chapitre, on exposera la synthèse de composés de la série du [3] rotane, soit par action de réactifs nucléophiles sur les spirocyclopropylcyclobutanones possédant en α des groupes partants, soit par chauffage des acétals ou hemiacétals d'hydroxyspirocyclopropylcyclobutanones, soit par photolyse de la dispiro [2.0.2.2] octanone-7,8 (58) en présence d'oléfines.

Un quatrième chapitre traitera des propriétés comparées des mono et polyspirocyclopropyl – cyclobutanes, cyclobutanones, – méthylènecyclobutanes et de quelques [3] rotanes.

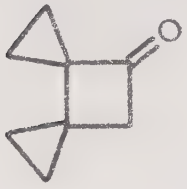
On essayera de préciser l'insidence de l'augmentation de la tension de cycle et du phénomène de conjugaison entre cycles cyclopropaniques et groupes à électrons π : $>C=O$ et $>C=CH_2$ sur les spectres infrarouges, ultraviolets et de Résonance Magnétique Nucléaire.

CHAPITRE I

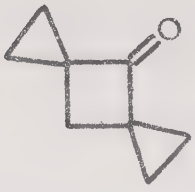
LA SYNTHESE DES SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES :

Spirohexanone-5

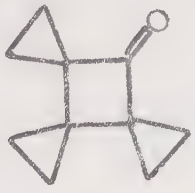
Spirohexanone-4



Dispiro [2.O.2.2] octanone-7

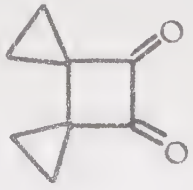


Dispiro [2.1.2.1] octanone-4



Trispiro [2.O.2.O.2.1] décanone-10

et de la cyclobutanedione :



Dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8

I - SYNTHESES EN SERIES SPIROHEXANONES

Spirohexanone-5
1

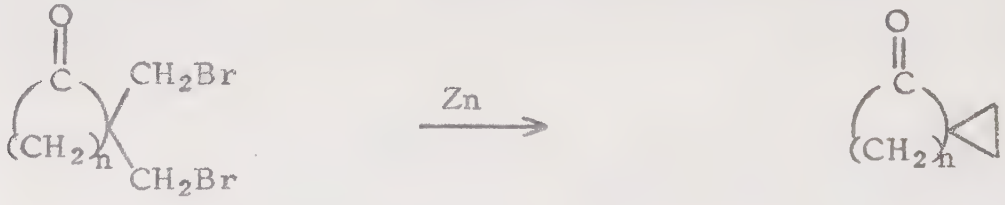
Spirohexanone-4
2

Lorsque ce travail a commencé (1965), on connaissait le spirohexane, préparé par réaction de SIMMONS sur méthylènecyclobutane (45) et deux dérivés monochlorés formés par chloration directe de l'hydrocarbure, tous ces composés étant obtenus avec de faibles rendements.

1°/ Synthèse de la spirohexanone-5 (1)

La réaction parfois dite de GUSTAVSON, traitement par le zinc d'un composé dihalogéné-1,3 (3), a été largement utilisée pour la synthèse des composés cyclopropaniques ; les rendements de cette réaction sont, comme l'a montré APPLEQUIST, quelquefois améliorés par addition au milieu réactionnel d'éthylènediaminetétracétique (EDTA) qui, en complexant les ions Zn^{++} empêche les réarrangements par carbocations (4).

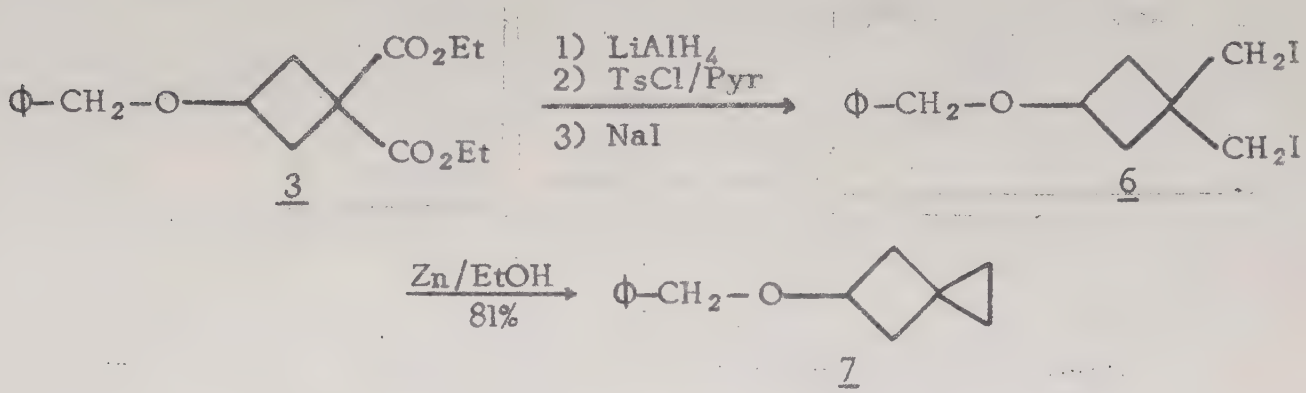
Mac GREER a utilisé avec succès cette réaction à la synthèse du spirohexane (5) et, plus récemment CONIA et LERIVEREND ont préparé par action du zinc sur les α, α bis [bromométhyl]-cyclanones correspondantes, les spiro [2,n] alcanones-4 (n = 4, 5, 6) (6).



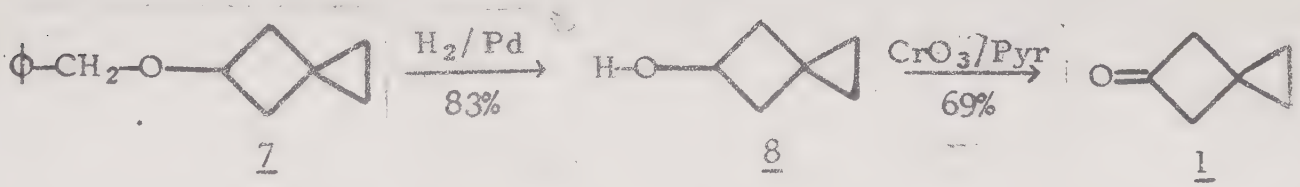
Nous avons appliqué cette réaction au bis (iodométhyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane (6), obtenu facilement à partir du benzyloxy-3 cyclobutanedicarboxylate d'éthyle (3) décrit par NENITZESCU (7).

La structure du benzyloxyspirohexane (7) ainsi obtenue est vérifiée par la constatation dans le spectre de RMN de la présence d'un signal d'aire 4 à δ = 0,37 ppm caractéristique des protons cyclopropaniques. Dans le cas présent, l'addition d'EDTA au milieu réactionnel ne modifie pas sensiblement le cours de la réaction.

L'hydrogénation catalytique de cet éther benzylique en présence de palladium dans les conditions habituelles, donne le spiro [2,3] hexanol-5 (8)

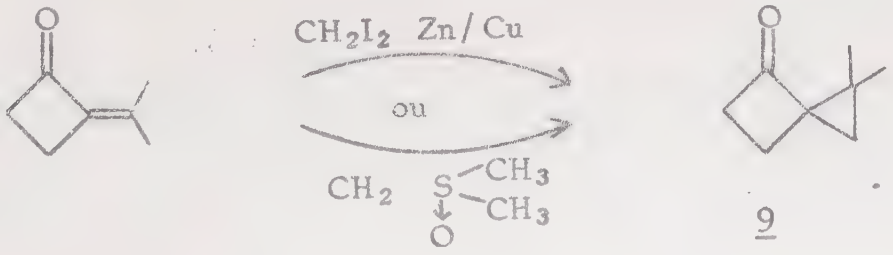


L'oxydation du cyclobutanol 8 par le complexe CrO_3 - pyridine conduit avec des rendements voisins de 70% à la spiro [2,3] hexanone-5 (1) dont la structure est aisément vérifiée par les propriétés spectrales. On observe dans le spectre de RMN deux singulets centrés à $\delta = 0,77$ ppm (protons cyclopropaniques) (4H) et $\delta = 3,08$ ppm (s) (protons cyclobutaniques) (4H), et dans le spectre IR une bande carbonyle $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ à 1791 cm^{-1}

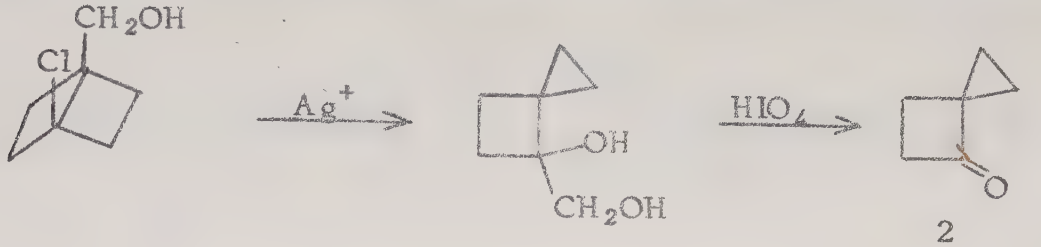


Nota : Depuis ce travail, d'autres dérivés fonctionnels du spirohexane ont été décrits. Citons la synthèse du spirohexanol-5 (8) par solvolyse du chloro-5 spirohexane (8) ou du chlorure de spiropentylcarbinyle (9), et la synthèse de spirohexanols diversement substitués par solvolyse de spiropentylcarbinols (101).

La diméthyl-1,1 spirohexanone-4 (9) a été obtenue par réaction de SIMMONS (10) ou par action du méthylènediméthylsulfoxide (11) sur l'isopropylidène-2 cyclobutanone préparée selon (20).

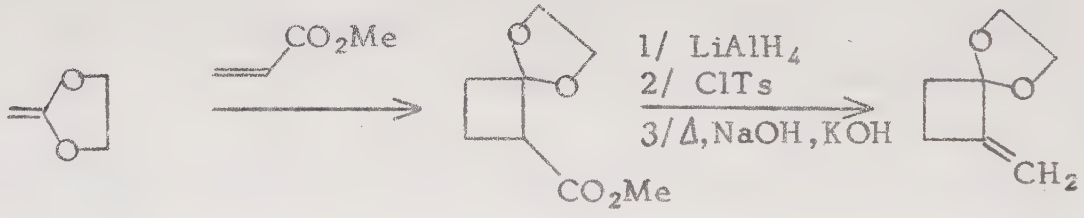


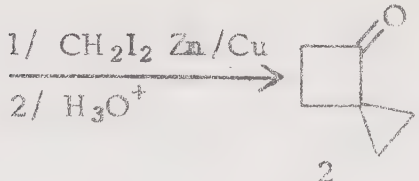
La spirohexanone-4 (2) a été synthétisée par solvolyse du chloro-3 hydroxyméthylène-4 bicyclo [2.2.0] hexane et oxydation ultérieure du diol formé (12)



2

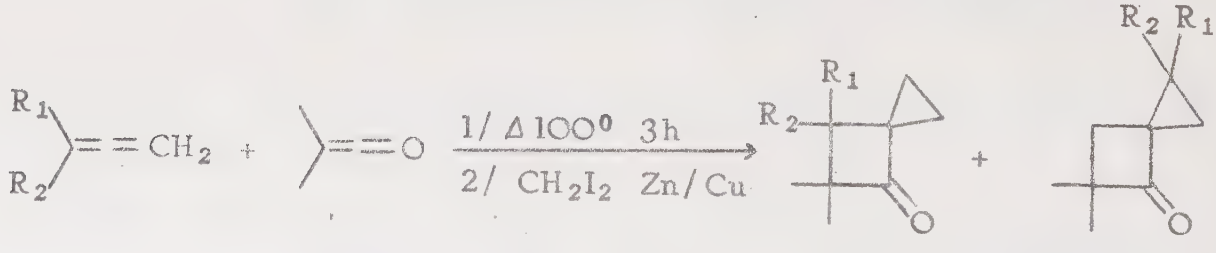
Une autre synthèse plus récente est décrite par KIRMSE et coll. (13) : l'ester cyclobutanique obtenu par cycloaddition 2 + 2 de l'acétal du cétène et de l'acrylate de méthyle est réduit en alcool par $LiAlH_4$. Le tosylate de cet alcool est traité par un mélange de soude et de potasse, et l'acétal non saturé obtenu est soumis à une réaction de SIMMONS, puis le carbonyle est régénéré par hydrolyse acide





2

Dernièrement BERTRAND et MAURIN (14) ont décrit quelques spirohexanones-4 et -5 diversement substituées, obtenues par réaction de SIMMONS sur les produits de cycloaddition [2 + 2] du diméthylcétène et du diméthylallène



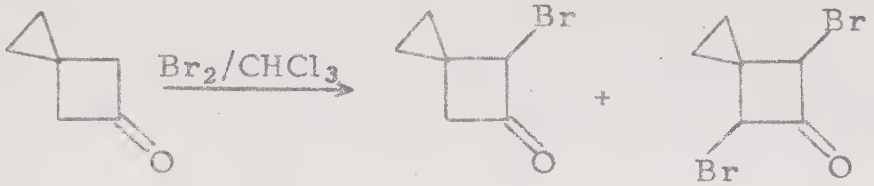
2 isomères

ou par cycloaddition directe du diméthylcétène sur les méthylènecyclopropanes diversement substitués.

2°/ Synthèses en série spirohexanone-4

a) Bromo-4 spirohexanone-5 (10) et hydroxy-5 spirohexanone-4 (13)

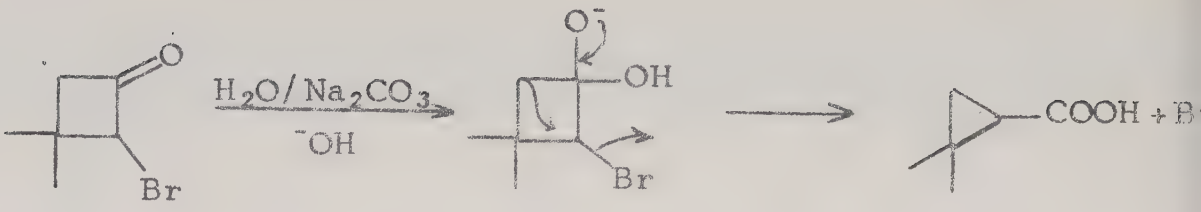
L'action d'une mole de brome en solution dans le chloroforme sur la cétone 1, à température ordinaire, a conduit à la bromo-4 spirohexanone-5 (10) et à la dibromo-4,6 spirohexanone-5 (11) en proportions respectives 89% - 11%.



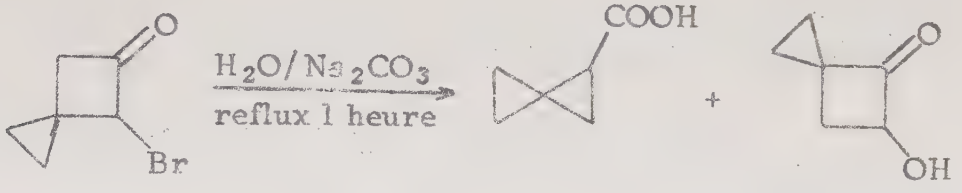
1 10 11

Le spectre de RMN montre bien, pour la cétone 10, les signaux attendus pour les protons en α à δ 3,25 ppm et α' à δ 5 ppm en accord avec ceux observés pour la bromo-2 diméthyl-3,3 cyclobutanone (15). L'analyse du spectre d'un échantillon fraîchement recueilli de la cétone 11 montre qu'il s'agit d'un mélange de deux isomères cis - trans, en proportions respectives 65% - 35%, qu'on n'a pu séparer par CPV. Le spectre de la cétone isomère cis présente un signal à δ = 5,19 ppm, celui de l'isomère trans à δ = 5,25 ppm. Ces chiffres sont en accord avec ceux observés pour la dibromo-2,4 méthyl-3 cyclobutanone (15).

Il est maintenant bien connu que la régression des α-halogénocyclobutanones par action de réactifs nucléophiles, conduit avec d'excellents rendements aux dérivés cyclopropanecarboxyliques, selon un mécanisme semi-benzilique, [pour une revue voir (16)]. Ainsi, la bromo-2 diméthyl-3,3 cyclobutanone donne quantitativement l'acide de régression par action d'une solution aqueuse de carbonate de sodium.



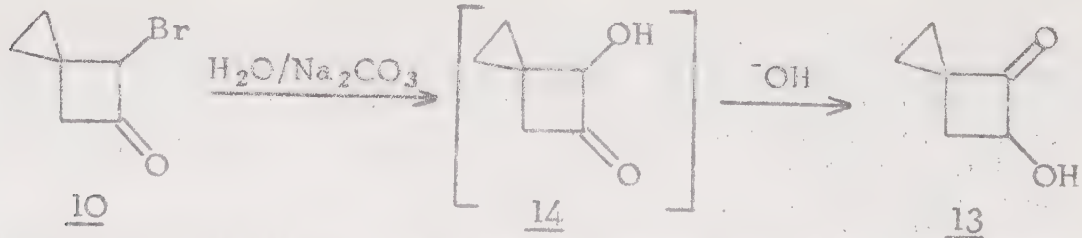
La bromo-4 spirohexanone-5 traitée dans les mêmes conditions, différant donc de la bromodiméthylcyclobutanone, a conduit à un mélange du produit de régression : l'acide spiropentane carboxylique 12 et du produit de substitution l'hydroxycyclobutanone 13 (46% et 54% respectivement).



10 12 13

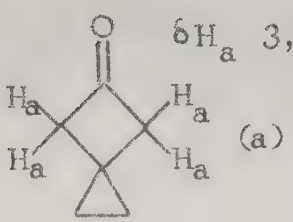
L'acide 12, dont les spectres sont en accord avec la structure, a été pleinement identifié par conversion en l'ester éthylique (décrit dans la littérature) et comparaison des spectres (21).

Le produit de substitution normalement attendu, l'hydroxy-4 spirohexanone-5 (14) n'a pas été isolé, le réarrangement acyloine, baso-catalysé, ultérieur, conduisant au produit le plus stable : l'acyloine 13 dont le carbonyle est alors "conjugué" avec le cyclopropyle (17).



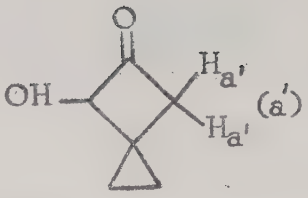
10 14 13

La structure de l'acyloine 13 est facilement établie par son spectre de RMN (CCl_4). Les protons cyclopropaniques donnent un multiplet complexe centré à δ 1,21 ppm (système ABCD), les protons en α de l'hydroxyle, un multiplet centré à δ 2,38 ppm (aire 2). L'isomère 14 aurait donné, pour les protons en α du carbonyle [protons (a)] un multiplet centré autour de δ 3,08 ppm, analogue à la position des protons cyclobutaniques dans la spirohexanone-5 (1).



1

Spirohexanone-5



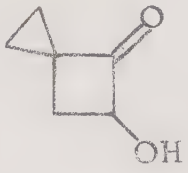
14

Hydroxy-4 spirohexanone-5

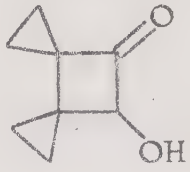
b) Préparation de l'hydroxy-5 spirohexanone-4 par condensation acyloine

Deux équipes différentes (18) ont montré presque simultanément que la condensation acyloine en présence de chlorure de triméthylsilyle était applicable aux esters succiniques.

Nous avons appliqué cette réaction à la synthèse de deux hydroxycyclobutanones fortement tendues : l'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13) et l'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] heptanone-7 (15).

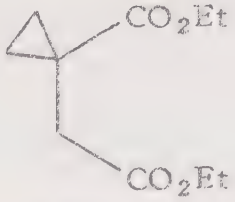


13

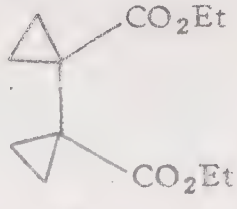


15

Les esters succiniques de départ : le diméthylène-2,2 et le tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle 21 et 22 ont été obtenus par électrolyse de KOLBE.



21

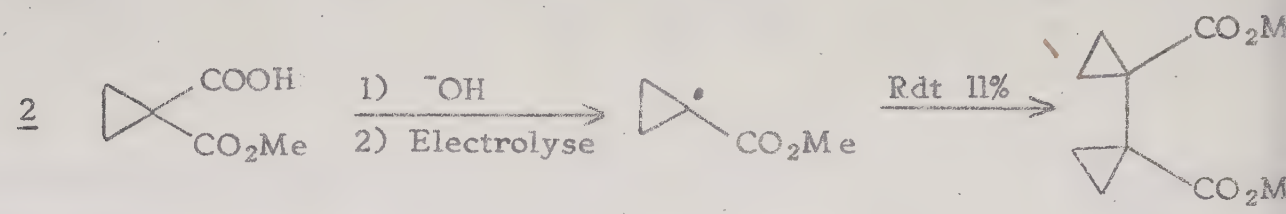


22

On sait que la réaction de KOLBE est la soudure de deux radicaux R$^\bullet$ formés par décarboxylation de radicaux RCOO$^\bullet$ nés de l'oxydation électrolytique d'ions carboxylates.

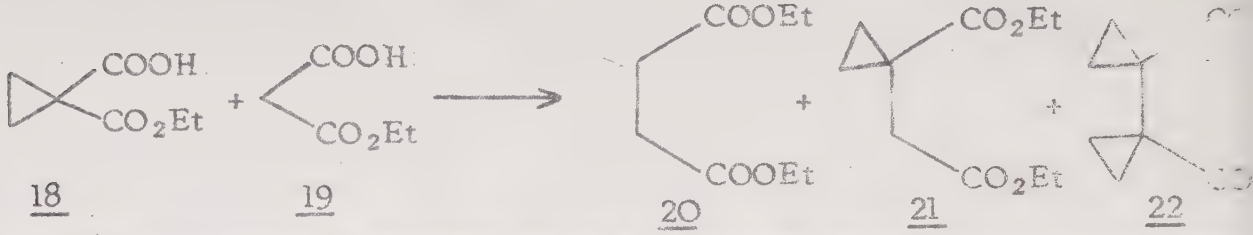
$$RCOO^- \xrightarrow[-e]{\text{anode}} RCOO^\bullet \longrightarrow CO_2 + R^\bullet \xrightarrow{R^\bullet} R-R$$

Parmi les nombreux exemples d'électrolyses d'acides-esters donnés par EBERSON (19), on peut trouver celle de l'acide carbométhoxy-1 cyclopropan carboxylique (16) qui a été ainsi converti en l'ester succinique 17 (11%).



16 17

Nous avons repris cette électrolyse en utilisant l'acide carbéthoxy-1 cyclopropanecarboxylique 18 et étendu cette réaction en utilisant dans un même bain deux acides différents : l'hémi-ester 18 et l'hémi-ester éthylique de l'acide malonique 19 (électrolyse mixte)



18 19 20 21 22

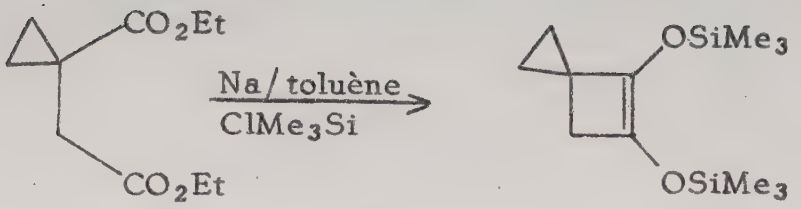
On obtient alors, par combinaison de deux radicaux différents, trois esters le succinate d'éthyle (20), le diméthylène-2,2 succinate d'éthyle (21) et le [illegible]thylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22).

Nous nous sommes attaché par de nombreux essais préliminaires à obtenir le rendement maximum. Ces essais ont porté sur la forme de l'électrode, la température du bain, la concentration et l'intensité du courant (voir détails partie expérimentale).

Dans ces conditions, les rendements ont été de 25 - 30% (pour l'électrolyse directe et l'électrolyse mixte).

N.B. On recueille aussi, dans les produits de tête de distillation du cyclopropanedicarboxylate d'éthyle en quantité assez importante (8 à 10% par rapport à l'hémi-ester cyclopropanique). A noter que la proportion de cet ester s'élève avec la température du bain.

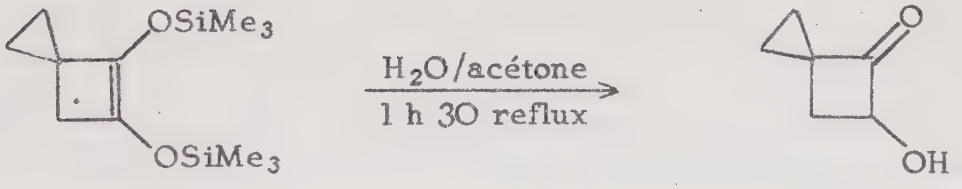
On effectue la réaction acyloïne par action du sodium (pulvérisé dans le toluène bouillant) sur le di-ester en présence de $ClMe_3Si$, qui piège le diénol sous la forme de son bis(triméthylsilyl)éther. Cette réaction appliquée au diméthylène-2,2 succinate d'éthyle (21), nous a conduit au bis (triméthylsiloxy)-4,7 spiropentène-4 (23)



21 23

Le spectre de RMN (CCl_4) du produit distillé présente en effet 2 signaux symétriques d'aire totale 18 à δ − 0,03 et δ + 0,03 ppm dont la position est très proche de celles des signaux des protons du TMS. Les protons du cyclopropane apparaissent sous la forme de deux multiplets symétriques AA'BB', d'aire 4, culminant à δ 0,95 ppm et δ 1,20 ppm.

L'hydrolyse du bis (triméthylsilyl) éther spiranique 23 dans une solution neutre eau - acétone, ne conduit qu'à une seule des deux acyloines possibles, à savoir l'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13) décrite ci-dessus.



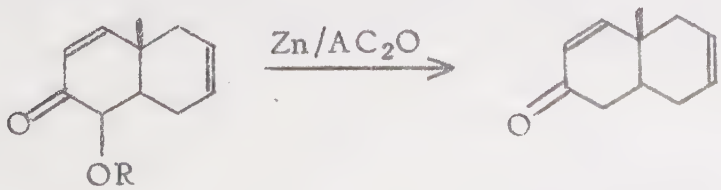
23 13

c) Tentative de préparation de la spirohexanone-4 à partir de l'hydroxy-5 spirohexanone-4 ou de ses dérivés.

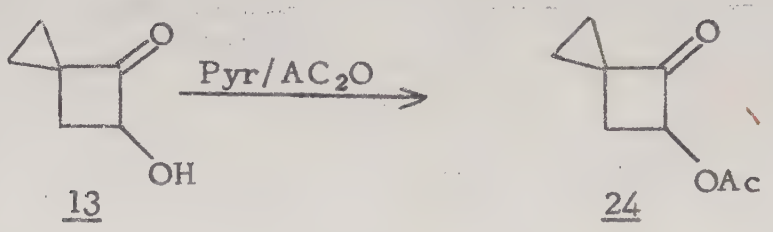
On a tenté de préparer la spirohexanone-4 à partir de l'hydroxycétone correspondante 13, en éliminant l'hydroxyle.

Différentes méthodes d'hydrolyse du groupement alcool des α-cétols ou dérivés, ont été appliquées à l'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13)

- WOODWARD et coll. (22) obtiennent une cyclohexènone par chauffage en présence de Zn de l'acétoxycyclohexenone correspondante.

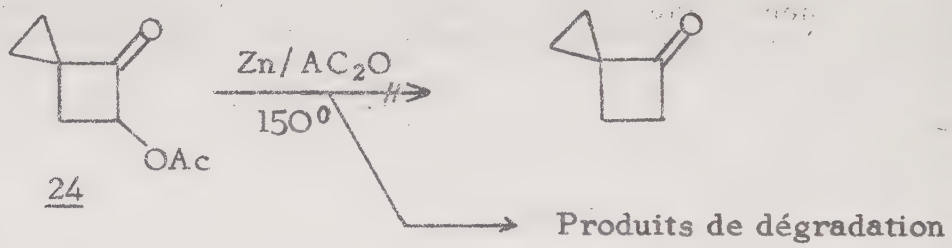


Nous avons acétylé l'acyloine 13 par l'anhydride acétique dans la pyridi



13 24

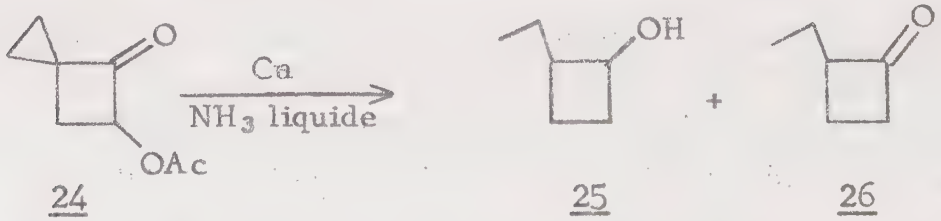
L' α-acétoxycyclobutanone 24 obtenue a été caractérisée par son spectre IR ($\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1743 et 1784 cm^{-1}) et son spectre de RMN [système ABX à δ 2,44 ppm (aire 2) et δ 5,55 ppm (aire 1) (protons cyclobutaniques) et système ABCD à δ 1,10 ppm et δ 1,30 ppm (protons cyclopropaniques)] On l'a chauffée à 150° dans l'anhydride acétique en présence de zinc. On n'a obtenu que des produits de dégradation qui n'ont pas été analysés.



24

- La réduction de l'acétate d'un α-cétol par le calcium dans l'ammoniac est une méthode également utilisée (23) pour passer d'un α-cétol à la cétone correspondante.

Nous l'avons appliqué à l'acétoxy-5 spirohexanone-4 (24)
On a obtenu en fait un mélange ∿ 50 - 50 d'éthyl-2 cyclobutanol 24 et d'éthyl-2 cyclobutanone 26.

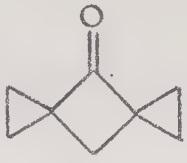


24 25 26

L'alcool 25 et la cétone 26 n'ont pu être séparés ; le mélange brut a donc été oxydé directement par oxydation de SARRETT (CrO_3/ Pyr.). Les spectres de RMN et IR de l'éthylcyclobutanone 26 obtenue alors seule, effectués sur un échantillon séparé par chromatographie en phase vapeur, sont identiques à ceux d'un échantillon authentique (24).

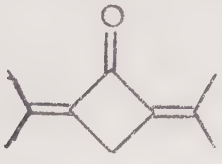
Cette ouverture du cyclopropane a probablement pour origine, dans une telle réduction, le développement, sur le carbone en β du carbonyle, d'un caractère carbanionique prononcé (voir par ex (25)) donc d'un intermédiaire du type

II - DISPIRO [2.1.2.1] OCTANONE-4

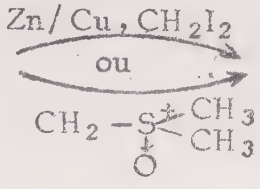


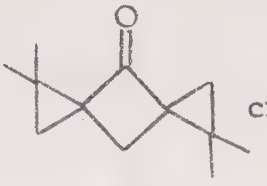
27

En série dispiro [2.1.2.1] octane, deux composés étaient connus : les deux tétraméthyl dispiro [2.1.2.1] octanone-4 isomères (29), obtenus par transfert de méthylène sur la diisopropylidène-2,4 cyclobutanone (28) soit par une réaction de SIMMONS (10), soit par une réaction de COREY (11) (réactions analogues à celles citées plus haut sur l'isopropylidène-2 cyclobutanone).



28





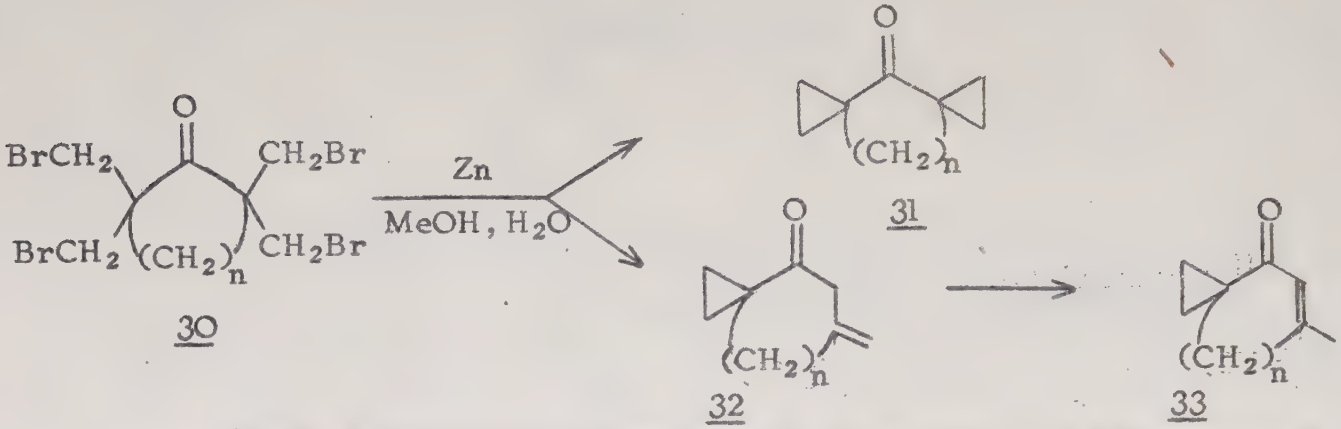
cis + trans

29

Synthèse de la dispiro [2.1.2.1] octanone-4

On sait que la réduction des bis (halogénométhyl)-1,1 cyclanes, par un métal peut conduire à l'hydrocarbure spiranique et (ou) au méthylènecyclane de plus grande taille (26) et (27).

CONIA et LERIVEREND (28) ont étendu cette réaction de WURTZ interm aux cyclanones α , α-bis (bromométhylées) et α, α , α', α'-tétrakis (bromo-méthylées)

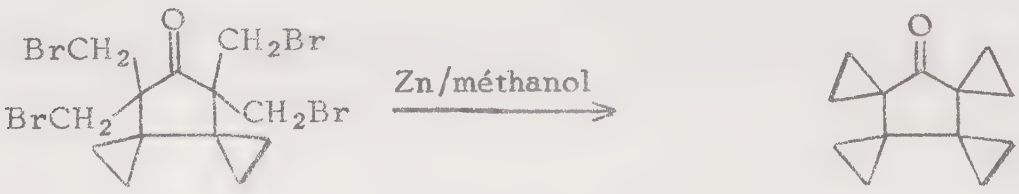


30 31 32 33

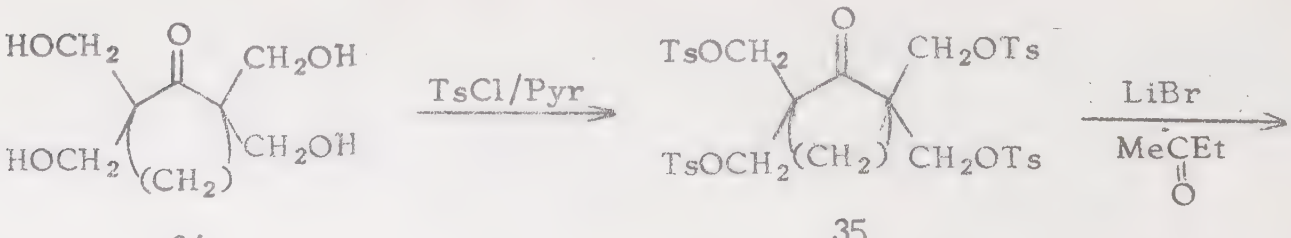
Ainsi, à partir de ces dernières 30 et de zinc, il a été constaté la formation de trois sortes de produits (en proportions variables selon la taille du cycle et la nature du solvant)

- la cyclanone dispiranique 31 de double fermeture normale
- la cyclanone monospiranique 32 à double liaison méthylène exo (fermeture normale d'un côté, agrandissement de cycle de l'autre côté)
- la cyclanone isomère 33 née de la conjugaison de la double liaison avec le carbonyle.

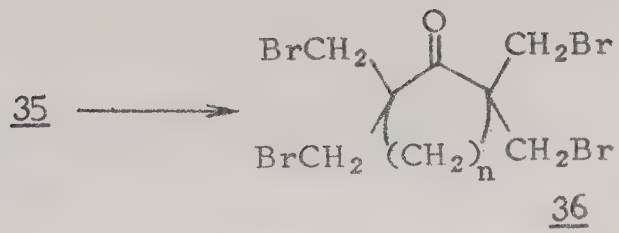
On notera que dans le cas de la tétrakis (bromométhyl) cyclopentanone comportant déjà deux carbones spiraniques, seule, avec le zinc dans le méthanol, la fermeture normale a été observée (1)



D'une manière générale, les cétotétrabromures 36 étaient préparés à partir des cétotétrols 34 via les tétratosylates 35 par chauffage de ces



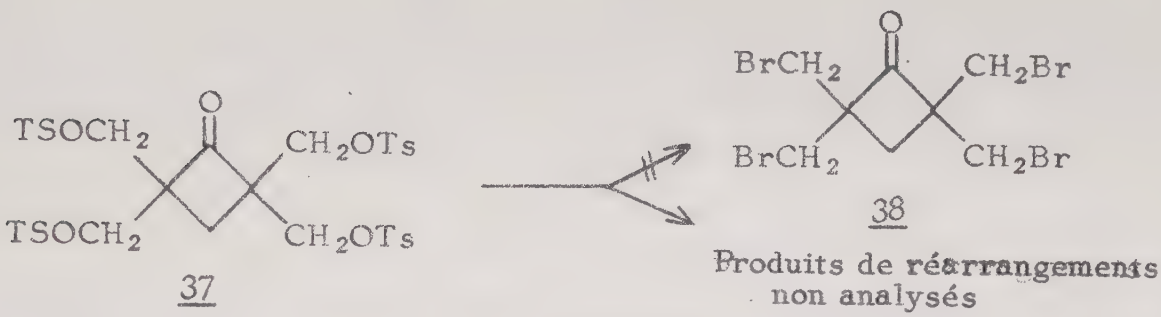
34 35



35 → 36

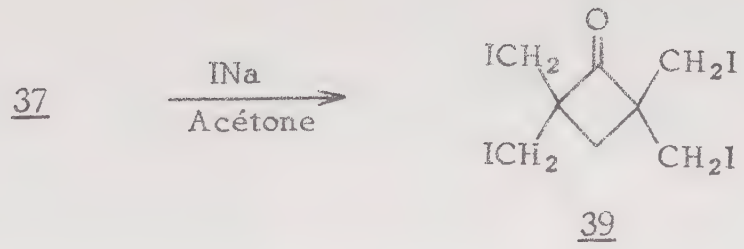
derniers dans une solution acétonique de bromure de lithium.

Mais, appliquée au tétratosylate cyclobutanique 37, cet échange OTs – Br n'a pas été obtenu, seule la formation des produits de réarrangements ayant été constatée (29).



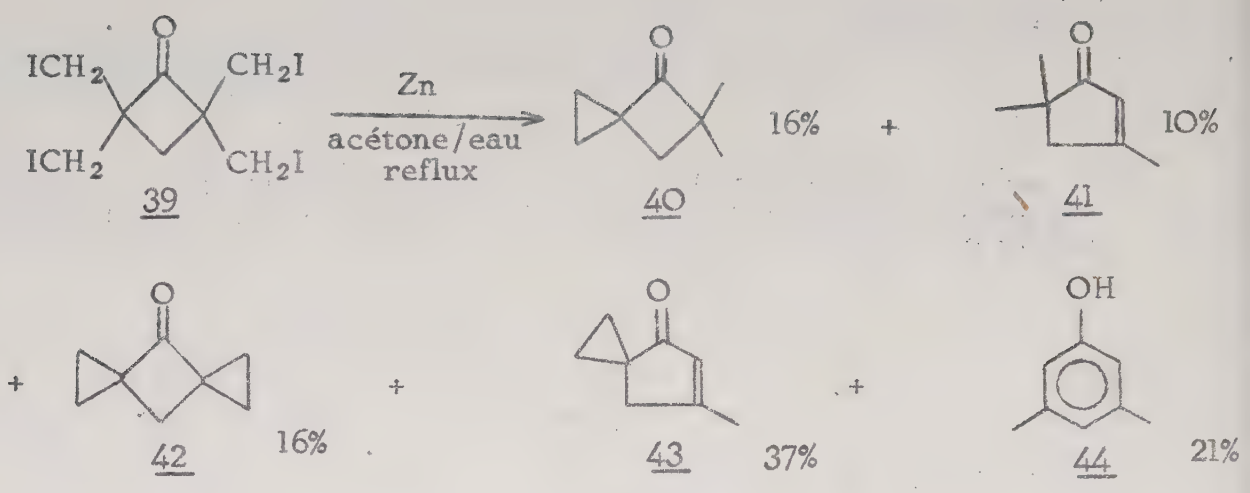
37 → 38 + Produits de réarrangements non analysés

Nous avons tenté de remplacer l'échange OTs – Br par OTs – I, en portant au reflux le tétratosylate 37 dans l'acétone avec l'iodure de sodium.



37 → (INa, Acétone) → 39

On a alors obtenu avec de bons rendements (78%) la tétrakis (2,2,4,4) iodométhylcyclobutanone (39) caractérisée notamment par ses spectres IR et de RMN. La réduction de cette tétrakisisiodométhylcyclobutanone 39 par la poudre de zinc en suspension ans une solution bouillante méthanol + eau n'a pas lieu, le corps de départ étant récupéré inchangé. Par contre, en maintenant le zinc comme agent réducteur, mais en utilisant comme solvant de l'acétone comportant 4% d'eau, la réduction, s'effectue normalement. Le rendement en produit brut est bon. On a isolé par CPV et caractérisé cinq constituants essentiels 40 à 44, dont quatre étaient inconnus.



39 40 41 42 43 44

On recueille par ordre d'élution :

- la diméthyl-5,5 spirohexanone-4 (40) (16%) dont le spectre IR présente une bande de vibration $\nu_{C=O}$ 1772 cm^{-1} caractéristique des cyclobutanones et le spectre de RMN deux multiplets symétriques culminant à δ 1,13 ppm et δ 1,24 ppm (4H) (système AA'BB' des protons cyclopropaniques), un singulet à δ 1,24 ppm (6H) (deux méthyles) et un singulet à δ 2,02 ppm (2H) (méthylène en β).

- la diméthyl-3,5,5 cyclopentène-2 one (41) (10%) dont le spectre IR présente une bande carbonyle conjugué dans un cycle en C_5, à 1710 cm^{-1}, et une bande $\nu_{C=C}$ 1629 cm^{-1} : le spectre RMN présente notamment un singulet de proton oléfinique à δ 5,77 ppm.

- la dispiro 2.1.2.1 octanone-4 (42) (16%) dont le spectre IR présente une bande $\nu_{C=O}$ de cyclobutanone à 1765 cm^{-1}, donc révèle un effet bathochrome d'une vingtaine de cm^{-1}, par rapport à la cyclobutanone elle-même. En RMN, les protons cyclopropaniques révèlent un système symétrique AA'BB' culminant à δ 1,10 ppm et δ 1,32 ppm (8H), et un singulet à δ 2,91 ppm (2H).

- la méthyl-6 dispiro [2.4] heptène-5 one-4 (43) (37%) dont le spectre IR présente une bande $\nu_{C=O}$ à 1690 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$ 1620 cm^{-1} et dont le spectre de RMN comporte notamment le signal d'un proton oléfinique centré à δ 5,96 ppm (1H) et celui d'un méthyle sur une double liaison à δ 2,15 ppm (3H).

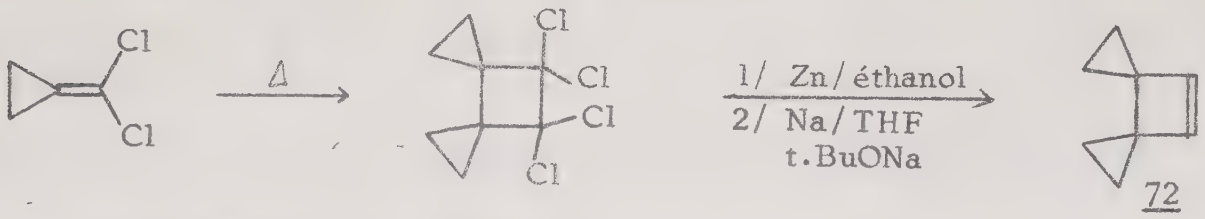
- le diméthyl-3,5 phénol 44 (21%) identifié par ses spectres et par son point de fusion : F = 67° (Litt (30) 68°).

La dispiro [2.1.2.1] octanone-4 (42) correspond au produit de double fermeture normale et la méthyl-6 spiro [2.4] heptène-5 one-4 (43) au produit de fermeture normale d'un côté et d'agrandissement de l'autre, déjà constaté avec les homologues supérieurs. Le phénol 44 correspond au produit de double agrandissement. Quant aux cétones 40 et 41, leur formation implique une réduction normale de deux groupes iodométhyles.

III - DISPIRO [2.O.2.2] OCTANONE-7

46

Le seul composé connu ayant le squelette dispiro[2.O.2.2]octane est le dispiro[2.O.2.2]octène-7 (72). Il est obtenu par dimérisation thermique du dichlorométhylènecyclopropane, suivie d'une réduction par le Zn/éthanol, puis par le t.butylate de Na dans le THF ( ).



72

Pour synthétiser la cyclobutanone spiranique 46 deux séquences ont été utilisées.

L'une part de l'acyloïne 13 décrite ci-dessus dont on va transformer le groupe carbonyle en double liaison $>C=CH_2$ par une réaction de WITTIG, passer au cyclobutanol dispiranique par une réaction de SIMMONS et terminer par une oxydation chromique du groupe alcool.

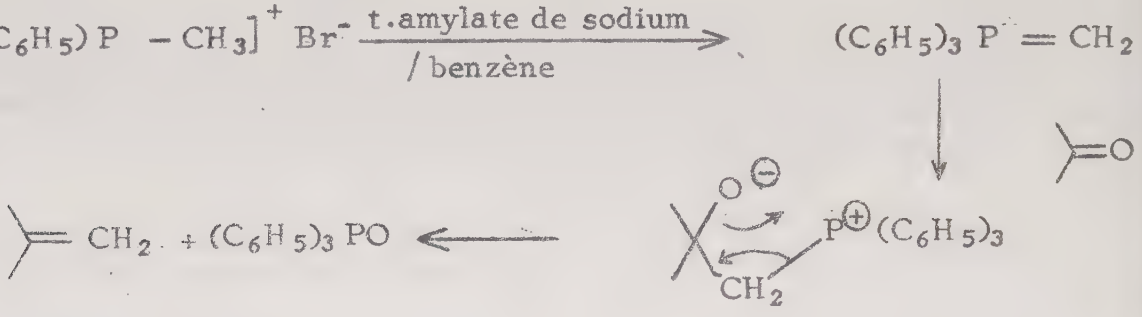
13 49 46

L'autre par l'hydrogénolyse de l'hydroxy-8 dispiro [2.O.2 2] octanone-7 (15) (ou d'un dérivé) qu'on préparera par condensation acyloïne à partir du tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22).

22 15 46

1°) Synthèse de la dispiro [2.0.2.2] octanone-7 à partir de l'hydroxy-5 spirohexanone-4

On sait que la réaction de WITTIG consiste à traiter par une base un sel d'alkyltriphénylphosphonium en présence d'un composé carbonylé ; avec celui-ci l'ylide formé donne une bétaine qui se décompose en oléfine et oxyde de triphényl phosphine.



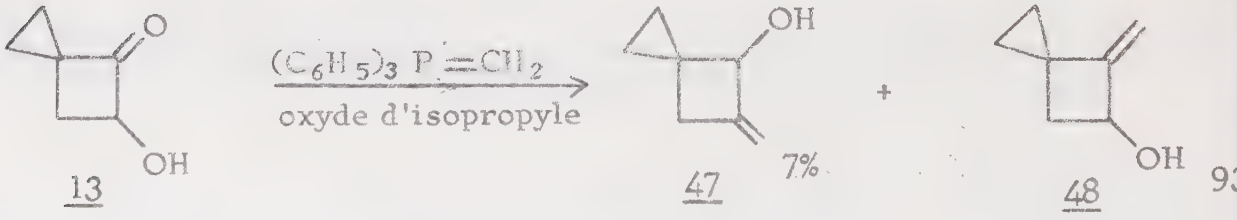
Avec les composés carbonylés fragiles le choix de la base est important et de bons résultats ont été obtenus en utilisant le t.amylate de sodium en solution benzénique (32).

La présence d'un hydroxyle, non situé en α du carbonyle, n'affecte pas le rendement de la réaction (33). Bien que des réactions de WITTIG aient déjà été effectuées sur des acyloines (34), les rendements sont meilleurs si la réaction est effectuée sur des α-acétoxycétones. (On évite, en effet, le réarrangement α-cétol induit par le milieu basique résiduel).

Nous avons effectué la réaction de WITTIG sur l'hydroxy-5 spirohexanone (13) selon (32) et obtenu par distillation avec 35% de rendement un mélange de deux produits qu'on a séparé par CPV ; Ce sont :

- le méthylène-5 spirohexanol-4 (47) 7%
- et le méthylène-4 spirohexanol-5 (48) 93%

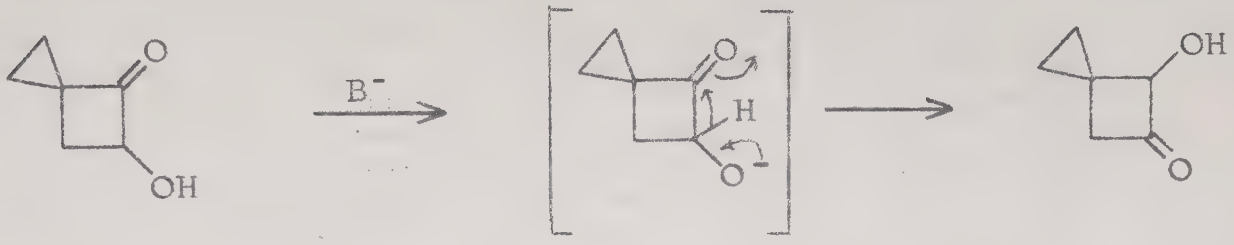
Les spectres de RMN et IR permettent d'identifier ces deux composés :



13 47 48

En effet, les protons du méthylène cyclobutanique de l'oléfine 47 parce qu'"allylique" présentent un multiplet centré à δ 2,5 ppm donc à champ plus bas que le signal de l'oléfine 48 (δ 2,22 ppm), lui non "allylique".

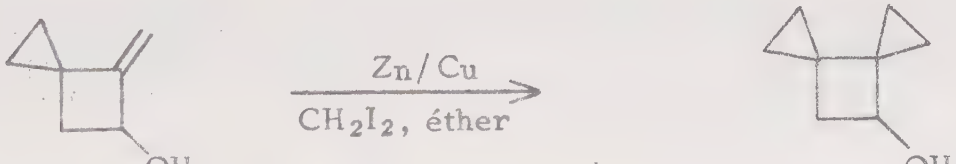
La formation de méthylène-5 spirohexanol-4 (47) (7%) est due vraisemblablement à la basicité du milieu responsable d'un réarrangement de l'acyloine du type :



Des exemples de ce genre sont en effet signalés dans la littérature (34) et (17).

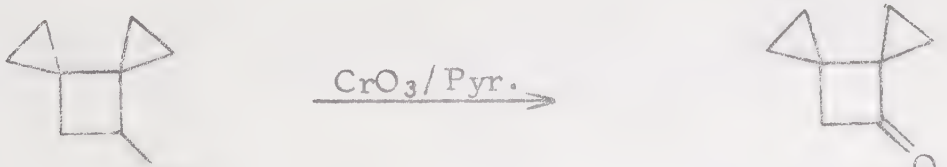
Il faut noter aussi que les spectres IR et de RMN des oléfines 47 et 48, en solution dans CCl_4 par exemple, doivent être dressés aussitôt. Au bout de 2 jours, une forte bande apparait dans le spectre IR à 1710 cm^{-1} et de petites bandes dans les domaines 2050 et 2150 cm^{-1} ; le spectre de RMN de la même solution présente alors un singulet à δ 2,01 ppm. Nous n'avons pas effectué l'étude de ce réarrangement.

Une réaction de SIMMONS effectuée sur le méthylène-4 spirohexanol-5 (48) conduit avec 32% de rendement au dispiro [2.0.2.2] octanol-7 (49). Les protons cyclopropaniques de cet alcool donnent en RMN un multiplet complexe étalé de −0,17 à 1,20 ppm et un système AMX pour les protons cyclobutaniques secondaires et tertiaires, centré à δ 2,29 ppm (2H) et δ 4,34 ppm (1H).



48 49

Par oxydation de SARRETT, effectuée sur le dispiro [2.0.2.2] octanol-7 (49), on obtient la dispiro [2.0.2.2] octanone (46) attendue, avec un excellent rendement (60% en produit pur - CPV).



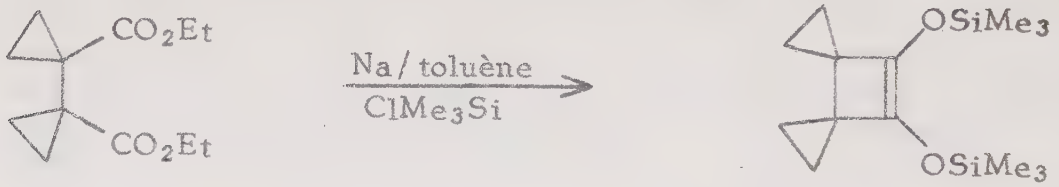
49 46

En accord avec la structure de 46, le spectre de RMN présente un multiplet complexe étalé de δ 0,00 à δ 1,30 ppm pour les protons cyclopropaniques et un singulet à δ 3,1 ppm pour le méthylène en α du carbonyle.

Le spectre IR présente bien la bande carbonyle attendue à 1774 cm^{-1}.

2°) Synthèse de la dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (46) par hydrogénolyse de l'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (15)

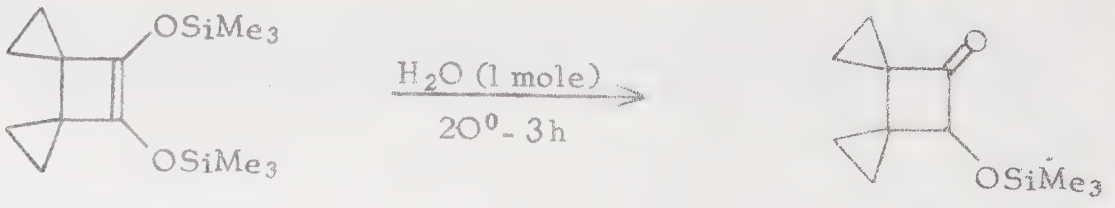
La condensation acyloine, conduite en présence de chlorure de triméthylsilyle a été effectuée sur le tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22). On pouvait prévoir une cyclisation difficile du fait des tensions additionnelles des deux cyclopropyles. Toutefois, en augmentant la quantité de solvant (toluène), en ajoutant lentement l'ester au léger reflux du toluène, en utilisant un excès de chlorure de triméthylsilyle et, en distillant le produit sous vide très poussé le bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.0.2.2] cyclobutène-7 (50) est obtenu avec un rendement de 71%.



22 50

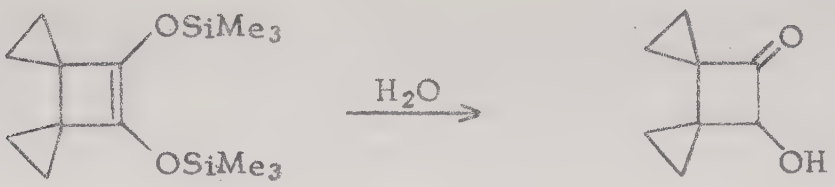
Le spectre de RMN de ce composé présente un singulet à δ 0,03 ppm (18H) caractéristique des méthyles liés au silicium et un signal large à δ 0,70 ppm (8H) du aux protons cyclopropaniques. Le bis (triméthylsiloxy) cyclobutène spiranique (50) ne peut être chauffé au delà de 150° (séparation pratiquement impossible en CPV) et s'hydrolyse et s'oxyde rapidement à l'air. Mais il peut être conservé plusieurs mois sous azote en chambre froide.

L'hydrolyse à froid avec 1 mole d'eau permet d'isoler la triméthylsiloxy dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (51) intermédiaire. Sa structure est facilement établie par son spectre IR ($\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1}) et son spectre de RMN (singulet des méthyles liés au silicium à δ 0,08 ppm et multiplet des protons cyclopropaniques étalé de δ 0,08 à 1,35 ppm).



50 51

L'hydrolyse totale en acyloine 15 est obtenue en chauffant le bis (triméthylsiloxy) cyclobutène (50) à 80° dans l'eau (2,1 mole) et conduit à l'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (15) avec un rendement de 80%

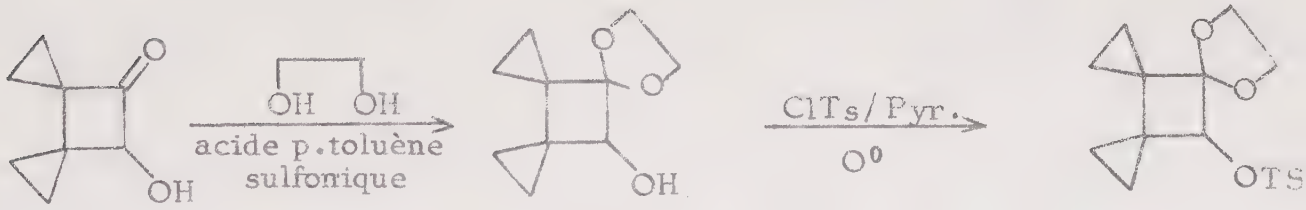


50 15

Le spectre IR de l'acyloine 15 présente bien une bande carbonyle à 1780 cm^{-1} et une bande ν_{OH} à 3300 cm^{-1}. Dans son spectre de RMN, on relève le multiplet étalé de δ 0,00 à 1,71 ppm (protons cyclopropaniques) et le signal d'un proton tertiaire à δ 4,80 ppm (s), en accord avec la structure proposée.

a) Synthèse et tentative d'hydrogénolyse de la tosyloxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7

L'hydrogénolyse des esters sulfoniques par l'hydrure de lithium aluminium est une méthode couramment utilisée pour accéder aux hydrocarbures correspondants. On a donc tenté de se débarrasser du groupe OH de l'acyloine 15 par action de $LiAlH_4$ sur le tosylate dérivé, après blocage du carbonyle par acétalisation avec l'éthylèneglycol ; la structure de l'acétal 52 ainsi obtenu



15 52 53

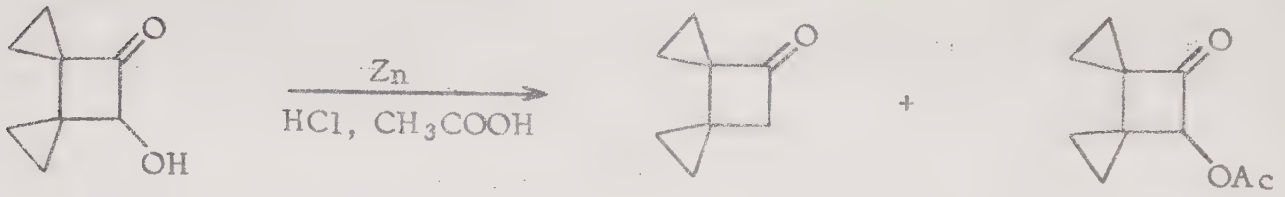
est facilement établie par les spectres IR, de RMN et de masse.

Le tosylate dérivé 53 est aisément formé, mais son hydrogénolyse, effectuée avec un excès d'hydrure de lithium aluminium dans le THF; le produit brut obtenu étant ensuite traité directement par une solution d'acide chlorhydrique à 25% dans l'acétone, a échoué. Le spectre IR du produit final présente une bande carbonyle à 1720 cm^{-1}. On ne l'a pas étudié plus avant.

b) Synthèse de la dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (46) par hydrogénolyse de l'hydroxy-8 dispiro [2.O.2 2] octanone-7 (15) par le Zn dans l'acide chlorhydrique et l'acide acétique à chaud.

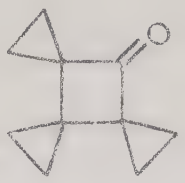
L'hydrogénolyse directe d'acyloines par le Zn dans AcOH, HCl a été appliquée avec succès pour la synthèse de cyclanones (35). La même réaction, effectuée sur l'hydroxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (15) a conduit, à côté de différents produits d'ouverture et de réduction qui n'ont pas été identifiés, à la cétone attendue : la dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (46) (Rdt 10% en produit isolé par CPV). Elle était accompagnée de l'acétate dérivé de 15 (54) ($\nu_{C=O}$ 1787 et 1745 cm^{-1}).

La dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (46) est identique (IR, RMN, masse) au produit obtenu (voir p. 21) dans la séquence mettant en jeu notamment une réaction de WITTIG sur le dispiro [2.O.2.2] octanol (49)



15 46 54

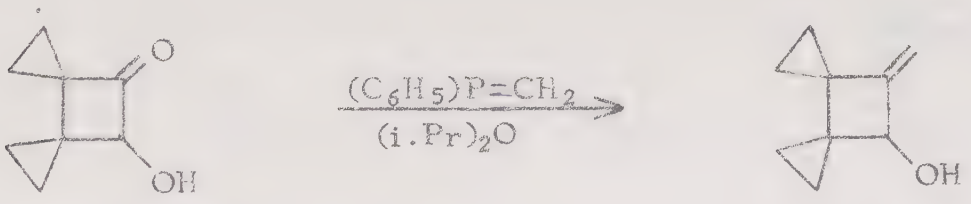
IV - TRISPIRO[2.0.2.0.2.1] DECANONE (55)



55

Pour accéder à la trispiro[2.0.2.0.2.1]décanone (55), nous avons utilisé les sites fonctionnels cétone et alcool de l'hydroxy-8 dispiro[2.0.2.2] décanone-10 (15) pour les transformer respectivement et successivement en groupes diméthylène spiranique et cétonique.

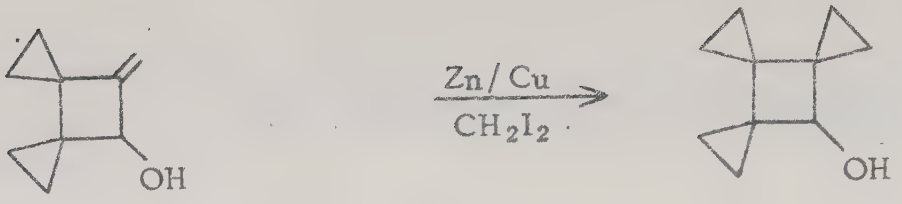
Nous avons effectué dans un premier temps sur l'hydroxy-cétone (15) une réaction de WITTIG selon (32). Les rendements en méthylène-8 dispiro [2.0.2.2]octanol-7 (56) obtenus sont supérieurs (60%) à ceux constatés par la même réaction effectuée sur l'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13) (voir p.20). De plus, du fait de la symétrie de la molécule, un seul alcool allylique est ici obtenu.



15 56

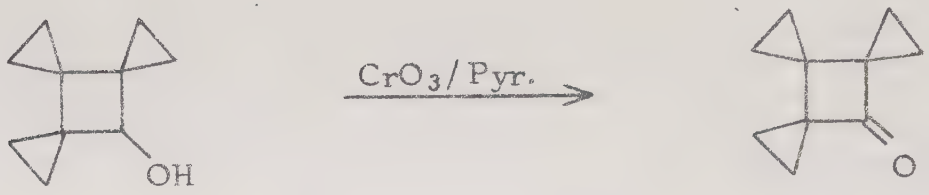
Sa structure s'appuie sur son spectre IR (ν_{OH} : 3320 cm^{-1} ; $\nu=C-H$: 3063 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1678 cm^{-1} ; δ_{C-H} 872 cm^{-1}) sur son spectre de RMN qui comporte notamment le signal d'un proton tertiaire à δ 4,61 ppm (t) (J = 2Hz) et ceux de deux protons oléfiniques à δ 4,53 et 4,92 ppm).

Une réaction de SIMMONS est ensuite effectuée sur le méthylènecyclobutanol 56 ; le trispiro[2.0.2.0.2.1]décanol-10 (57) est ainsi obtenu avec un rendement de 50% en produit pur. Ses spectres IR, de RMN et de masse confirment sa structure : le spectre IR montre une bande ν_{OH} à 3350 cm^{-1} et ν_{C-H} cyclopropaniques à 3050 cm^{-1} (m) ; les protons cyclopropaniques dans le spectre de RMN donnent un multiplet complexe de δ −0,28 à 1,5 ppm et un singulet du proton tertiaire à δ 4,18 ppm ; en spectrométrie de masse, on trouve à côté du pic moléculaire M^+ 150 le pic M - 15 caractéristique des cyclopropanes (36).



56 57

L'oxydation du cyclobutanol trispiranique 57, selon SARRETT conduit alors à la trispiro [2.0.2.2] décanone-10 (55). Le rendement apparait quantitatif.



57 55

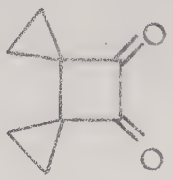
La cyclobutanone 55 est un produit solide (F = 69-71°) stable ; La bande $\nu_{c=o}$. qu'on observe dans son spectre IR à 1763 cm^{-1} est déplacée de 27 cm^{-1} par rapport à la bande $\nu^{CCl_4}_{c=o}$ de la cyclobutanone (très fort effet bathochrome

Son spectre de RMN présente bien un singulet à δ 0,35 ppm du aux 4 protons, tous équivalents, du cycle cyclopropanique en sandwich entre les deux autres, et pour les protons des cycles cyclopropaniques adjacents au carbonyle un multiplet de type AA'BB', centré à δ 0,73 et 1,18 ppm.

Le spectre UV présente un maximum d'absorption à 278-290 nm (ε 56) et un point d'inflexion à 296 nm (ε 30).

Ces propriétés spectrales seront développées plus loin en comparaison avec celles des autres spirocyclopropylcyclobutanones étudiées.

V - DISPIRO [2.O.2.2] OCTANEDIONE-7,8 (58)

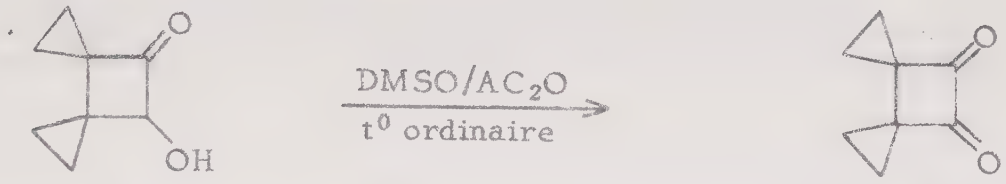


58

On ne connaissait avant 1968 que les dérivés phénylés et halogénés de la cyclobutanedione-1,2. La possibilité d'appliquer avec de bons rendements la condensation acyloine au système succinique, a permis d'atteindre très facilement l'acyloine cyclobutanique (18) et (37). Nous avons de cette manière (voir p.22) préparé l'hydroxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (15).

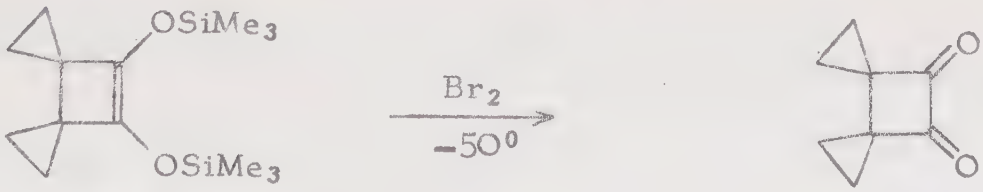
Pour accéder à la dispiro [2.O.2 2] octanedione-7,8 (58) deux voies ont été utilisées :

- soit l'oxydation douce de l'acyloine (15) avec le mélange DMSO/AC_2O selon la technique générale de ALBRIGHT et GOLDMAN (38) [voir aussi (39)].



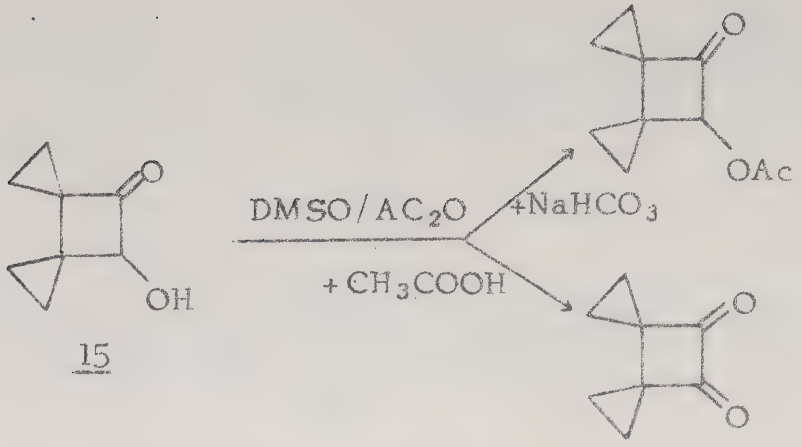
15 58

- soit l'action du brome sur le bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.O.2 octène-7 (50) et obtention directe de la dione 58



50 58

1°) Si l'oxydation de l'acyloine est effectuée avec le DMSO et l'anhydride acétique seuls, on constate, à côté de la formation de la dione dispiranique 58 celle d'une quantité variable d'acétoxy-8 dispiro [2.O.2 2] octanone-7 (54). Par contre, si l'oxydation est conduite dans les mêmes conditions, mais avec une trace de base (bicarbonate de sodium), on obtient pratiquement l'acétoxycyclobutanone seule (54) déjà caractérisée (voir p.24).



15 54 58

On a effectué l'oxydation en ajoutant au mélange DMSO/Ac_2O un peu d'acide acétique et la dispiro[2.0.2.2]cyclobutanedione-7,8 est ainsi seule obtenue.

La bande $\nu_{C=O}$, très large (100 cm^{-1}) présente une remarquable structure fine, avec au moins cinq maxima, ce qui la diffère de celle des autres cyclobutanediones synthétisées auxquelles il n'a été remarqué que deux bandes carbonyles bien séparées d'égale intensité (40).

Le spectre de RMN (CCl_4) présente les deux multiplets symétriques attendus du système A_2B_2, centrés à δ 1,00 et 1,50 ppm.

La fragmentation en spectrographie de masse est intéressante ; à côté du pic moléculaire M^+ 136 (22%), on trouve les pics M−28 (61%) et M−56 (100%) correspondant à une perte respectivement de un et de deux carbonyles.

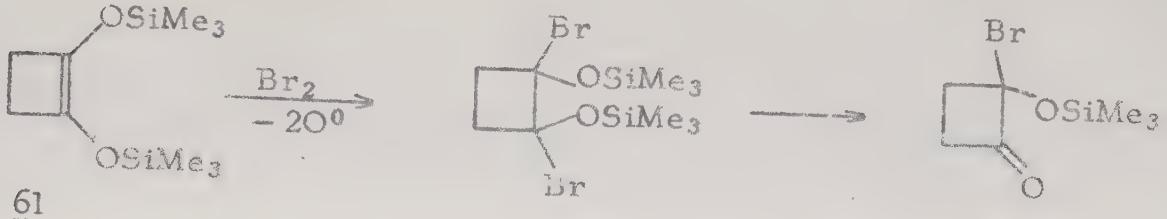
2°) Obtention directe de la cyclobutanedione (58) par action du brome sur le bis (triméthylsiloxy) cycloalcène (50)

Il a été montré que l'oxydation par le brome d'un bis (triméthylsiloxy)alcène (41) ou cycloalcène (42) était la meilleure façon d'obtenir les diones ou cyclanediones-1,2. On a tenté de l'appliquer à la synthèse des cyclobutanediones-1,2 : la cyclobutanedione elle-même et à la dispiro[2.0.2.2]octanedione-7,8 (54).

a) Synthèse de la cyclobutanedione-1,2 (63)

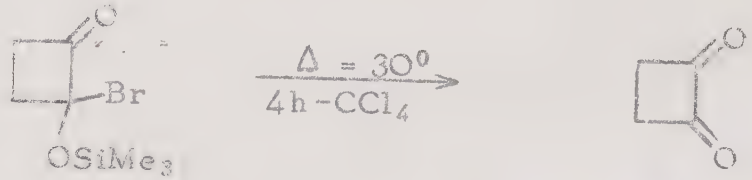
Une manipulation témoin a été effectuée sur le bis (triméthylsiloxy) cyclobutène (61), par addition de brome (1 mole) dans CCl_4 à -20^0 dans une solution

bis (triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène (61), on forme le composé d'addition dibromé, qui subit l'élimination directe de bromure de triméthylsilyle et est convertie en bromo-2 triméthylsiloxy-2 cyclobutanone (62) caractérisé par ses spectres infrarouge ($\nu_{C=O}$ 1804 cm^{-1})et de RMN (δ $(CH_2)_2$ 2,65 ppm (système ABCD) et δ $SiCH_3)_3$ 0,60 ppm (s).



61 62

On suit ensuite par infrarouge (en solution dans CCl_4) l'apparition du second carbonyle et le déplacement progressif du premier. La conversion est totale au bout de 4 heures à 30°.

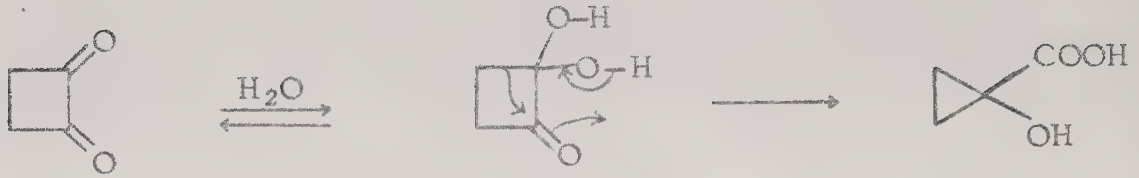


63

La cyclobutanedione a pour formule est purifiée par cristallisation (éther) ou sublimation. C'est un solide jaune (F = 65°) présentant en IR deux bandes carbonyles $\nu_{C=O}$ 1778 cm^{-1} et 1810 cm^{-1} et en RMN un singulet à δ 2,98 ppm (CCl_4). Son spectre de masse présente, à coté du pic moléculaire M^+ 84 deux principaux pics m/e 56,025 (100%) qui correspond à la cyclopropanone et m/e 42 (pic cétène). Elle présente une stabilité suffisante pour être stockée, pendant plusieurs semaines à l'obscurité, en tube scellé.

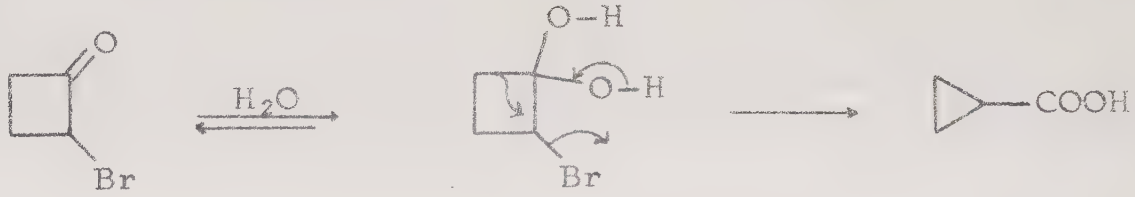
Etude de la régression de la cyclobutanedione-1,2 (63)

On peut suivre dans un tube de RMN, l'action de l'eau sur la cyclobutanedione 63. La formation du monohydrate intervient immédiatement (le spectre de RMN de la solution aqueuse dressé immédiatement présente un système A_2B_2 centré à δ 3,09 ppm des méthylènes cyclobutaniques de 64). Au bout de 15 mn, 28% de la cyclobutanedione sont encore présents (singulet à δ 2,44 ppm), mais un produit nouveau (9%) donne naissance à un multiplet centré à δ 1,74 ppm (système AA'BB') qui reste seul au bout de 2 jours. Ce produit, isolé (après que l'eau ait été distillée sous vide poussé à température ordinaire), est l'acide hydroxy-1 cyclopropane carboxylique (65). F = 105° Lit (43) 106-107°.



63 64 65

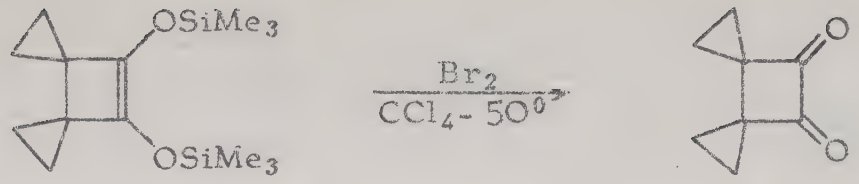
Deux contractions de cycle de cyclobutanediones-1,2, en milieu acide ou basique, ont récemment été signalées (43) et cette régression de la cyclobutanedione-1,2 en acide cyclopropanique est le premier réarrangement acide benzilique obtenu avec l'eau seule. Cette réaction est à rapprocher de la régression bien connue des halo-2 cyclobutanones qui s'effectue dans l'eau seule, selon un mécanisme semi-benzilique (16)



Une expérience identique à la précédente a été conduite dans l'eau lourde. La comparaison des aires des signaux dus aux protons des cyclopropanes de régression et l'analyse de l'acide obtenu par spectrométrie de masse, ont montré l'absence de deutérium inséré dans le cyclopropane. Un tel résultat implique que la cyclobutanedione ne s'énolise pas dans les conditions expérimentales décrites.

b) Synthèse de la dispiro [2.0.2.2] octanedione-7,8 (58) par action du brome sur le bis (triméthylsiloxy)-7,8 octène-7 (50)

Nous avons appliqué la réaction de passage du disyloxycyclobutène 61 à la cyclobutanedione-1,2 (63) par le brome, à la synthèse de la dispiro [2.0.2 octanedione-7,8. La bromation du bis (triméthylsilyl) éther dispiranique (50) dans le tétrachlorure de carbone à -50^0 conduit directement avec un très bon rendement à la dispiro [2.0.2.2] octanedione-7,8 (58).



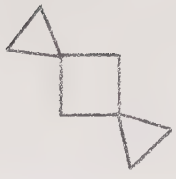
50 58

La facilité de cette manipulation et la température très basse à laquelle les cyclobutanediones peuvent être ainsi obtenues rendent très intéressante cet réaction et la synthèse de diones très fragiles peut être ainsi envisagée.

CHAPITRE II

SYNTHESE DES HYDROCARBURES DE LA SERIE DU [4] ROTANE

LE [4] ROTANE PARFAIT ET LES [4] ROTANES IMPARFAITS



Dispiro [2.1.2.1] octane

Trispiro [2.0.2.0.2.1] décane

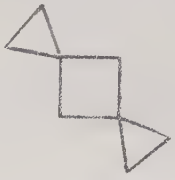
Tétraspiro [2.0.2.0.2.0.2.0] dodécane

ou [4] rotane

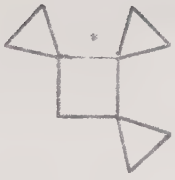
Selon notre définition, la série du [4] rotane est composée de cinq hydrocarbures : le spirohexane (67), le dispiro [2.O.2.2] octane (68), le dispiro [2.1.2.1] octane (69), le trispiro [2.O.2.O.2.1] décane (70) et le tétraspiro [2.O.2.O.2.O.2.O] dodécane ou [4] rotane (71)

67

68



69



70

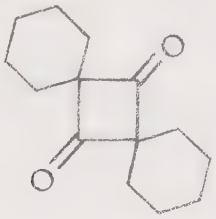
71

Lorsque ce travail a commencé, le spirohexane (67), seul, était connu, préparé à partir du méthylènecyclobutane par réaction de SIMMONS et SMITH (45).

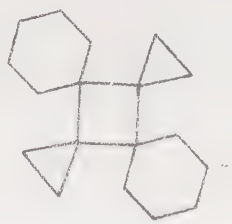
Au cours de ce travail, BUCHTA et Coll. ont publié la synthèse du dispiro [2.O.2.2] octane (68) en réduisant le tétrabromométhylcyclobutane par le zinc dans l'éthanol (46).

Le dispirooctène correspondant (72) a de même été décrit par DOLBIER (31) (voir p. 19).

On notera que KRAPCHO (47) a entrepris la synthèse d'une série de composés dont le cycle central ne possède que des carbones spiraniques à cycles externes de tailles variées. Ainsi, par réaction de WITTIG suivie d'une réaction de SIMMONS, la dispiro [5.1.5.1] tétradécanedione-7,14 (73) a conduit l'hydrocarbure attendu (74)

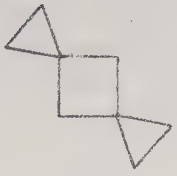


73

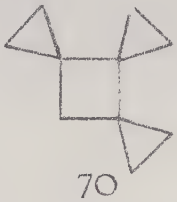


74

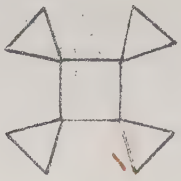
Pour accéder aux rotanes 69, 70, 71, nous avons utilisé les spirocy-



69



70



71

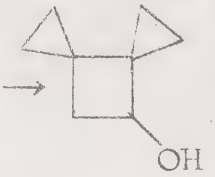
clopropylcyclobutanones correspondantes dont la synthèse a été présentée en première partie.

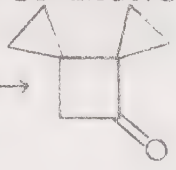
I - SYNTHESE DU TRISPIRO [2.0.2.0.2.1] DECANE (70)

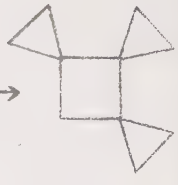
Le trispirodécane 70 a été synthétisé au laboratoire par RIPOLL et CONIA (48). La réaction de KOLBE (voir p. 11) a été effectuée sur le mélang des hemi-esters des acides tétraméthylène-2,2,3,3 succinique, cyclopropane dicarboxylique et malonique. On n'a pas séparé les nombreux produits formés au cours de cette électrolyse.

Les étapes suivantes ont été conduites sur le mélange de produits chaque fois purifié par distillation.

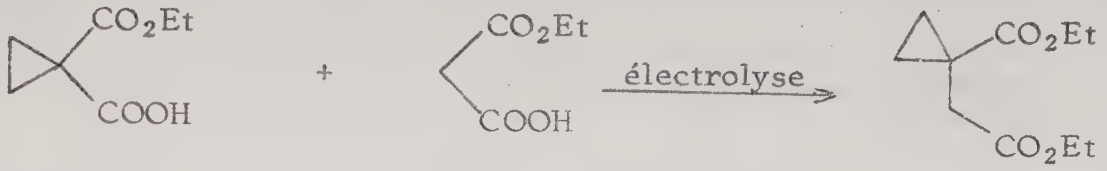
1°) Condensation acyloine avec le $ClMe_3Si$

2°) Réaction de WITTIG puis de SIMMONS → 

3°) Oxydation de SARRETT → 

4°) Nouvelle réaction de WITTIG, puis de SIMMONS → 

Dans les produits obtenus en fin de séquence, le trispiro[2.O.2.O.2.1] décane (7O) a été isolé. Il provient du diester 21 formé par électrolyse "croisée" (voir p. 12).

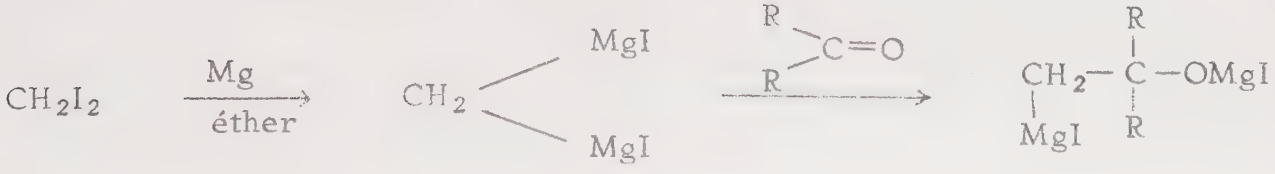


21

Le trispiro [2.O.2.O.2.1] décane (7O) obtenu est un liquide à température ordinaire. Il présente en RMN un système AA'BB' culminant à δ – O,O8 et O,36 ppm d'aire 8, un singulet à δ O,O5 ppm d'aire 4 et un multiplet d'aire 2H centré à δ 1,33 ppm, en accord avec la structure proposée. Le multiplet complexe du méthylène cyclobutanique centré à δ 1,33 ppm sera commenté dans le chapitre IV (voir p. 73). Le spectre IR a les deux bandes ν_{C-H} 3O8O (FF) et 3OOO (FF), caractéristiques des polyspirocyclopropylalcanes (1).

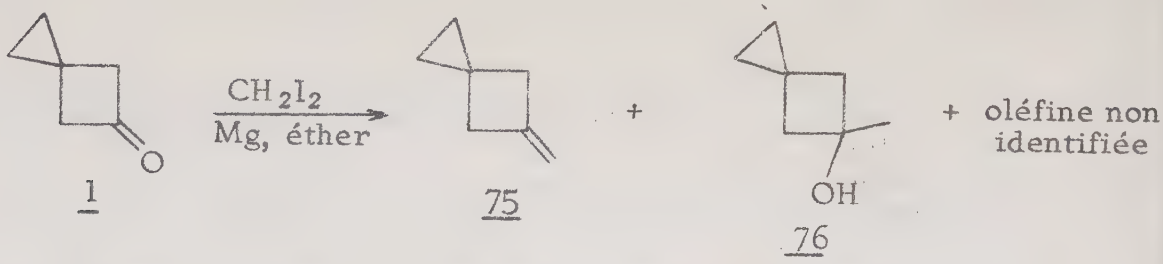
II - SYNTHESE DU DISPIRO[2.1.2.1]OCTANE (69)

Le méthylène-5 spirohexane (75) a été obtenu à partir de la spirohexanone-5, en utilisant une réaction décrite par ZUBIANI et Coll. (49) assimilée à un "pseudo-WITTIG". Par action de l'iodure de méthylène sur le magnésium dans l'éther en présence d'une cétone est formé un organo-magnésien qui réagit in situ sur cette dernière. Le mécanisme proposé est une addition-élimination.



Dans le cas général, les rendements sont voisins de 70%. Il n'a jamai été observé de formation d'alcool tertiaire, mais parfois un léger transfert d méthylène sur la double liaison.

Nous avons traité la spirohexanone-5 (1) avec un léger excès d'organ métallique et porté 6 heures à reflux. Bien que ce temps de chauffage soit be coup plus long que celui recommandé par les auteurs (30 mn) nous avons obs en plus de la formation du méthylènespirohexane attendu 75 (34%) et d'une autre oléfine non identifiée (26%), celle de l'alcool tertiaire, le méthyl-5 spi hexanol-5 (76) (40%).

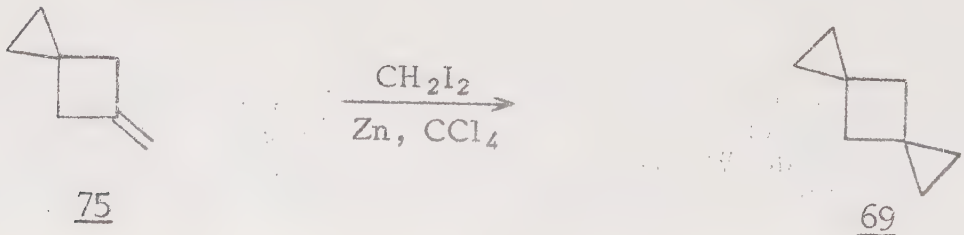


1 — 75 — 76

La formation de cet alcool tertiaire est peut être dûe à la tension du cyc en C_4, exaltée par le carbone spiranique qui rend difficile l'élimination au niv du produit d'addition cétone + $CH_2(MgI)_2$.

Une réaction de SIMMONS a été conduite sur l'oléfine 75 selon la tech nique simplifiée de HARRISON (50). (Le couple Zn/Cu est formé par action directe du chlorure cuivreux sur le Zn).

On obtient le dispiro [2.1.2.1] octane (69) attendu, facilement isolé par CPV. Le spectre de RMN (CCl_4) comporte les deux singulets attendus : δ 0,47 ppm (s) (8 H) et δ 2,22 ppm (s) (4 H).

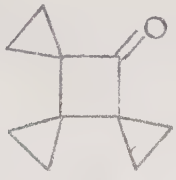


75 — 69

III - SYNTHESE DU [4] ROTANE

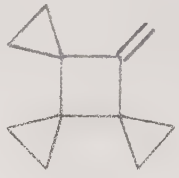
71

Dans le premier chapitre, nous avons montré que l'acyloine dispiranique 15 permettait d'accéder à la trispiro [2.O.2.O.2.1]décanone-10 (55). Cette cyclobutanone, par la réaction de WITTIG selon (32) avec un excès de bromure de triphénylméthylphosphonium dans le benzène, est convertie en méthylène-10 trispiro [2.O.2.O.2.1]décane (77). Le spectre IR confirme la structure : ν_{C-H} 2995 et 3062 cm^{-1} (FF) et $\nu_{c=c}$ 1652 cm^{-1}.



55

$\xrightarrow[\text{benzène - 48 h}]{C_6H_5P = CH_2}$



77

Une réaction de SIMMONS conduite sur l'oléfine 77 conduit au [4] rotane attendu (71)

77

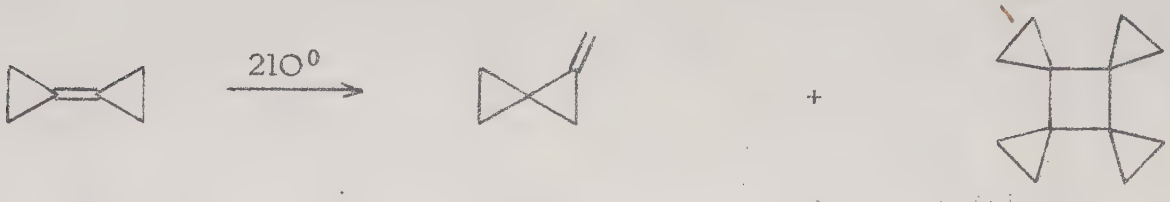
$\xrightarrow[\text{Zn/Cu}]{CH_2I_2}$
éther - 36 h

71

Caractéristiques du [4] rotane

Le [4] rotane est un produit blanc, cristallisant en fines aiguilles. Il présente une stabilité thermique remarquable. Il est inchangé après un chauffage de 1 heure à 300° et ne se décompose que vers 350°. Le spectre infrarouge présente des bandes très fortes à 1002, 2980 et 3056 caractéristiques de polycyclopropylalcanes. Le spectre ultraviolet présente dans la région d'absorption $n \longrightarrow \pi^*$ du benzène (245-275 nm) un léger maximum à 270,5 nm. Ses propriétés seront étudiées dans le chapitre IV.

Depuis ce travail, LE PERCHEC et CONIA (51) ont trouvé une autre voie d'accès au [4] rotane (71) par simple chauffage du bicyclopropylidène (qui, à 210° en tube scellé donne deux produits : un isomère, le méthylènespi pentane (79) et un dimère inattendu, le [4] rotane.



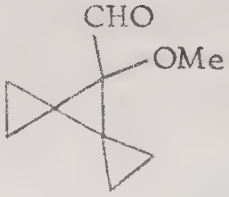
78 79 71

Une voie d'accès simple au bicyclopropylidène 78 ayant été récemment publiée (52), sa dimérisation thermique devrait constituer une bonne préparation du [4] rotane.

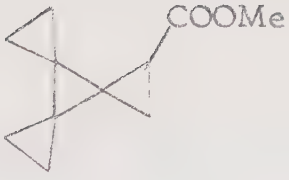
CHAPITRE III

VOIES D'ACCES AUX [3]ROTANES A PARTIR DES DISPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES

acide spiropentanecarboxylique



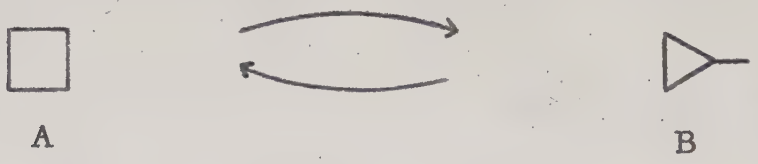
Méthoxy-7 dispiro [2.0.2.1] heptane carboxaldéhyde-7



[3] rotane carboxylate de méthyle

[3] rotane

Lorsque ce travail a commencé, on ne connaissait dans la série des composés du [3] rotane, que le spiropentane. Les réarrangements des composés cyclobutaniques (A) en cyclopropaniques (B) (et vice versa) sont nombreux.

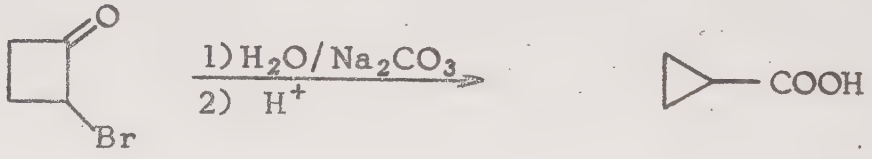


A B

Ils peuvent mettre en jeu : soit un ion carbonium, soit un carbène, soit un radical libre [pour une revue, voir par exemple (53)].

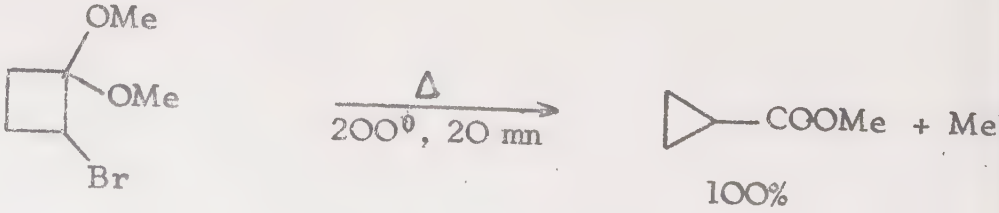
Mais d'autres types de réarrangement ont été développés au laboratoire qui permettent de passer, avec de bons rendements, des composés A aux composés B. Par exemple :

- Par action de réactifs nucléophiles, les α-halogénocyclobutanones sont converties en les dérivés cyclopropanecarboxyliques correspondants. Ainsi, la bromo-2 cyclobutanone, par action d'une solution aqueuse de carbonate de sodium, conduit presque quantitativement à l'acide cyclopropanecarboxylique de régression (54)



La même régression de cycle est d'ailleurs obtenue par action de l'eau bouillante sur la bromocyclobutanone.

- La régression thermique des acétals et des hémi-acétals de la bromo-2 cyclobutanone en esters de l'acide cyclopropanecarboxylique est de même très facile. On obtient par exemple quantitativement le cyclopropanecarboxylate de méthyle par chauffage à 200° du bromo-1 diméthoxy-2,2 cyclobutane (55).



- D'autre part, une nouvelle régression de cycle sera rencontrée et examinée ici ; celle des cyclobutanediones-1,2 par l'eau ou les alcools.

Il était intéressant d'appliquer ces types de régression aux cyclobutanones spiraniques pour accéder directement aux dérivés correspondants appartenant à la série du [3] rotane.

Dans une première partie, sera examinée l'action de réactifs nucléophiles sur la bromo-4 spirohexanone-5 (10) et sur la tosyloxy-8 dispiro[2.O.2.2] octanone-7 (80).

Ces cyclobutanones spiraniques montreront un comportement différent de celui des autres cyclobutanones : le produit de substitution accompagnera le produit de régression attendu (cas de la bromo-4 spirohexanone-5) ou ce sera un autre produit de régression faisant intervenir un mécanisme différent (cas de la tosyloxycétone 80).

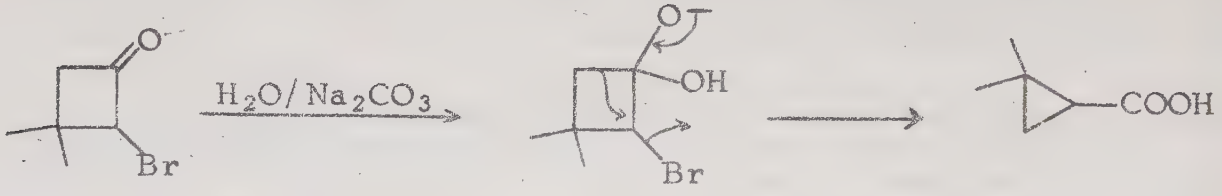
Dans une deuxième partie, on examinera le comportement thermique de l'acétal de l'hydroxy-2 cyclobutanone et celui de l'hémi-acétal de l'hydroxy-8 dispiro[2.O.2.2]octanone-7 (14). Les esters cyclopropaniques de régression que l'on pouvait attendre par une réaction analogue à la régression des bromo-acétals ne seront pas obtenus ; mais seulement des produits de substitution et des produits de régression et d'ouverture en proportions variables selon les conditions expérimentales.

Dans une troisième partie, la photolyse sous l'action de la lumière solaire de la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 (58) en présence d'oléfines (acrylate de méthyle et éthylène) sera mise à profit pour accéder respectivement au [3] rotane carboxylate de méthyle et au [3] rotane lui-même.

I - ACTION DE REACTIFS NUCLEOPHILES SUR LES α-BROMO OU α-TOSYLOXY-SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES

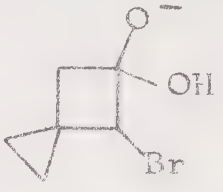
1°) Action d'une solution aqueuse de carbonate de sodium sur la bromo-4 spirohexanone-5 (10)

Par action de réactifs nucléophiles, selon un mécanisme semi-benzilique (56), on sait que les α-halogénocyclobutanones sont converties avec d'excellents rendements en les dérivés cyclopropanecarboxyliques correspondants. Ainsi, la diméthyl-3,3 bromo-2 cyclobutanone donne quantitativement l'acide de régression par action d'une solution aqueuse de carbonate de sodium. (voir p.10).



Par contre, nous avons constaté que la bromo-4 spirohexanone (10) traitée dans les mêmes conditions, conduit au mélange du produit de régression l'acide spiropentanecarboxylique (12) et du produit de substitution ayant subi postérieurement un réarrangement α-cétolique : l'acyloine 13 (≃ 50-50) (voi p. 10).

Une explication peut être apportée à cette différence, à savoir la formation importante du produit de substitution 13 à partir d'une bromo-spirocyclopropylcyclobutanone telle que 10. On sait en effet que, tout comme la solvolyse des tosylates de cyclobutyle (57) ou la déchlorhydratation des chlorhydrines cyclobutaniques (58) en produits cyclopropaniques, la régression de cycle des bromo-2 cyclobutanones semble nécessiter une conformation équatoriale pour le groupe ou l'atome migrant (16). La non-planarité du cycle cyclobutane et une position équatoriale pour le groupe ou l'atome migrant permet en effet une importante participation d'une liaison du cycle à l'éjection. La quasi-planarité du cycle cyclobutane de l'ion (10b) intermédiaire ou peut-être une conformation axiale fortement favorisée de l'halogéne peuvent être à l'origine de la formation de l'acyloine 13 dans les produits réactionnels.

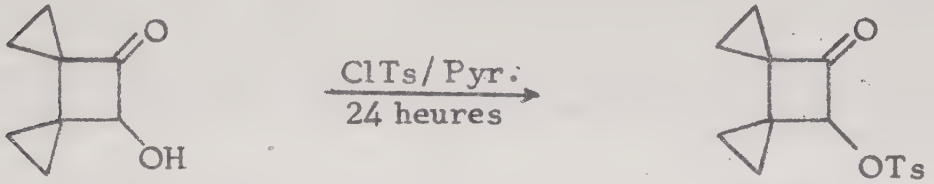


10b

Ce peut être aussi plus simplement la grande tension existant dans l'acide de régression qui expliquerait sa formation en quantité limitée.

2°) Action d'une solution méthanolique de méthylate de sodium sur la tosyloxy-8 dispiro[2.O.2.2]octanone-7 (79)

La tosyloxy-8 dispiro[2.O.2.2]octanone-7 (79) a été préparée avec d'excellents rendements par action du chlorure de tosyle dans la pyridine sur l'acyloine 14 décrite précédemment. Ses spectres IR ($\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1}) et de RMN sont en accord avec la structure proposée.



14 79

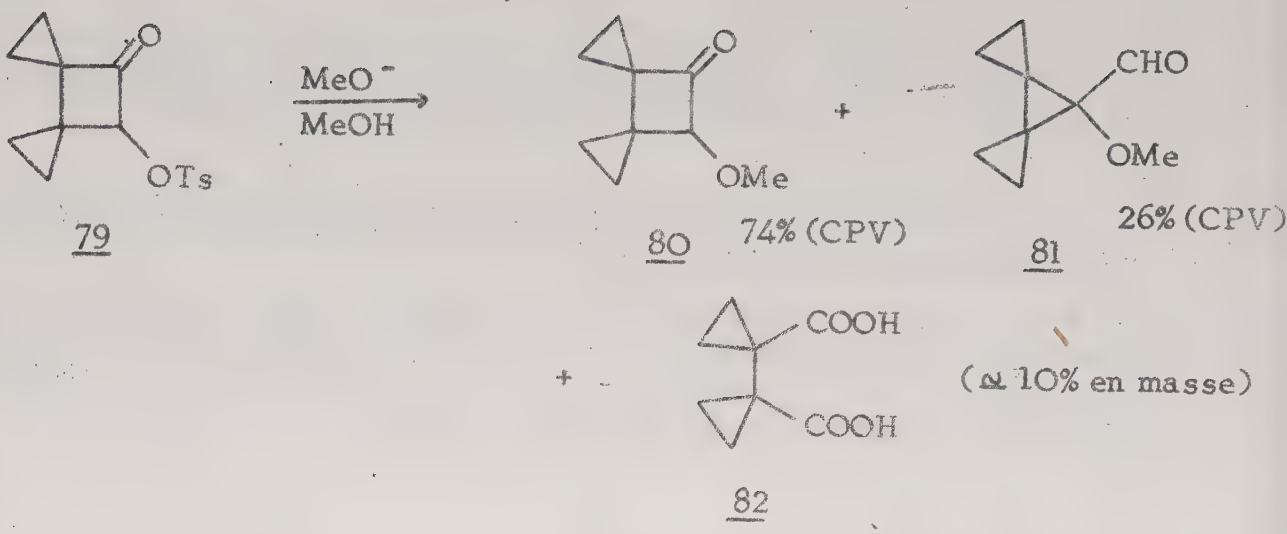
Connaissant les réarrangements de FAVORSKY obtenus à partir des tosyloxycétones (59), nous avons soumis directement la tosyloxycyclobutanone 79 à l'action du méthylate de sodium en solution dans le méthanol, pendant 24 heures. Une phase neutre est obtenue par lavage de la solution organique avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, et une phase acide est extraite de cette solution aqueuse portée ultérieurement en milieu acide.

Le résidu de la phase neutre est chromatographié ; il comporte deux produits :

Le premier produit isolé dans l'ordre d'élution, dont le spectre IR présente une bande carbonyle de cyclobutanone à 1780 cm^{-1} et le spectre de RMN un multiplet complexe d'aire 8 étalé de δ O,3 à 1,5 ppm (attribué aux protons cyclopropaniques) un singulet d'aire 3 à δ 3,47 ppm (méthyle d'un groupe méthoxy) et un singulet d'aire 1 à δ 4,46 ppm, est la méthoxy-8 dispiro [2.O.2.2]octanone-7 (80).

Le deuxième composé, de même masse que le précédent (M^+ 152), est un aldéhyde d'après son spectre infrarouge ($\nu_{C=O}$ 1725 cm^{-1}, ν_{C-H} 2710 et 2820 cm^{-1}) et son spectre de RMN (un proton aldéhydique à δ 9,18 ppm (s)). C'est le méthoxy-7 dispiro[2.O.2.1]heptane carboxaldéhyde -7 (81)

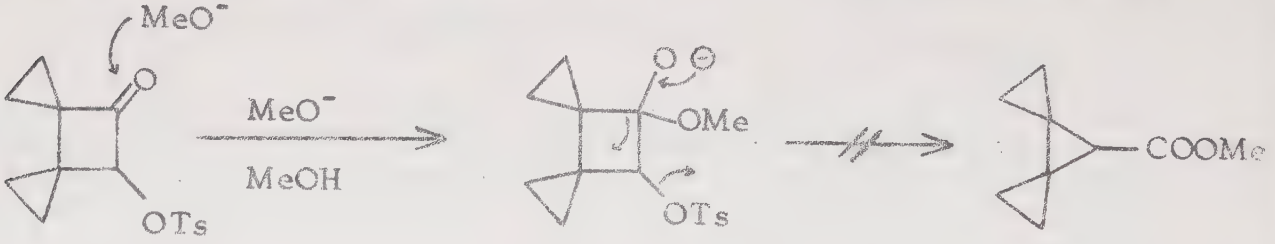
Un troisième composé (≃ 10%) est extrait de la phase acide. C'est l'acide tétraméthylène-2,2,3,3 succinique (82) identifié par comparaison avec le spectre de RMN (31) et le point de fusion (19) d'un échantillon authentique obtenu par synthèse univoque. Son spectre IR présente une bande carbonyle d'acide à 1685 cm^{-1} (FF) et son spectre de RMN deux multiplets symétriques des protons cyclopropaniques centrés à δ O,88 et 1,52 ppm (aire 8) et un singulet des 2 protons acides à δ 14,3 ppm.



79 — 80 74% (CPV) — 81 26% (CPV) — (≃ 10% en masse) — 82

Par contre, nous n'avons pas observé la formation du dispiro [2.0.2.1] heptane carboxylate de méthyle (84), ni de l'acide correspondant pouvant provenir d'une saponification.

La formation majoritaire du composé de substitution 80 en proportion plus importante que celui obtenu par action de ^-OH sur la bromo-4 spirohexanone-5 (10) (voir p. 10 et 42), peut s'expliquer, en remarquant que l'introduction d'un deuxième carbone spiranique sur le cycle cyclobutane ne peut qu'amplifier les faits invoqués responsables de la substitution, à savoir : la quasi-planarité probable du cycle cyclobutane, une conformation axiale fortement favorisée pour le groupe OTs ou la très grande tension de l'ester de régression que l'on pouvait attendre conformément au mécanisme semi-benzilique (79b)



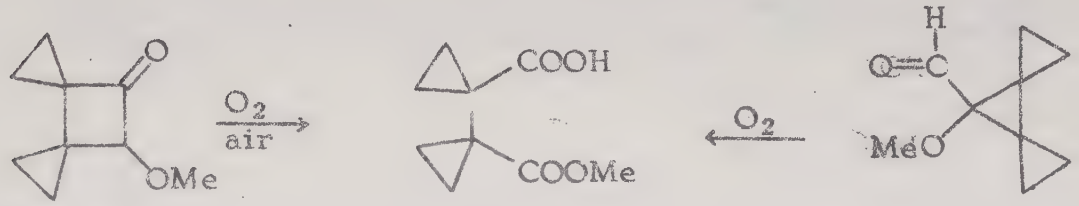
79 — 79b — 84

Les mécanismes de formation de l'aldéhyde 81 et du diacide d'ouverture 82 ne sont pas élucidés. On peut affirmer seulement que l'aldéhyde 81 ne provient pas d'une isomérisation catalytique ou thermique de la méthoxycyclobutanone (80) sur la colonne lors de la séparation par CPV : en effet chacun de ces deux produits ainsi séparés puis réinjectés séparément donne un seul pic correspondant au produit inchangé.

On notera aussi que ces deux composés (80 et 81) sont stables à l'abri de l'oxygène : aucune modification du spectre de RMN n'est observée après chauffage de l'un ou de l'autre à 80° pendant 5 heures. Mais ils subissent une coupure oxydante, s'ils sont laissés à l'air ou dans des solvants non dégazés.

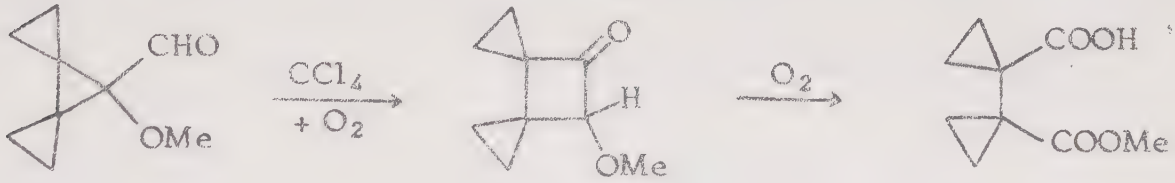
Fait remarquable, les deux composés sont alors convertis en les mêmes produits d'ouverture, l'hémi-ester de l'acide bicyclopropyldicarboxylique 1,1' (83) avec des traces du diacide (82).

Il est facile de suivre cette oxydation en spectroscopie infrarouge. Le spectre IR de la méthoxycyclobutanone dispiranique 80 dans CCl_4 révèle, après plusieurs jours, une nette diminution de la bande de $\nu_{C=O}$ à 1775 cm^{-1} et l'apparition de deux fortes bandes $\nu_{C=O}$ (acide) à 1695 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ (ester) à 1725 cm^{-1}



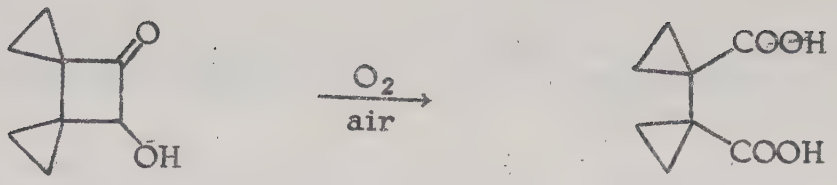
80 83 81

On peut raisonnablement penser que si 80 et 81 donnent le même comp[osé] d'ouverture, c'est qu'ils passent par le même état de transition. Le spectre IR du méthoxy-aldéhyde 81 montre lors de l'oxydation l'apparition d'une bande carbonyle $\nu_{C=O}$ à 1775 cm^{-1} qui peut être attribuée à la cyclobutanone 80. Il est donc probable que l'aldéhyde s'isomérise en méthoxycyclobutanone et c'est celle-ci qui subit la coupure oxydante. Comme on le verra plus loin, le méthoxycyclopropanecarboxaldéhyde lui-même (88) s'isomérise aisément en la méthoxycyclobutanone elle-même (90) (voir p. 50).



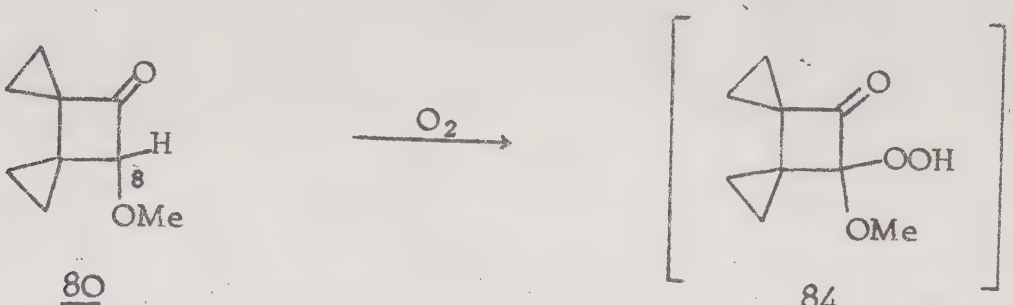
80 83

La méthoxycyclobutanone 80 n'est pas le seul composé à subir une coupure oxydante. L'acyloine 14, abandonnée à l'air, conduit quantitativement à l'acide d'ouverture 82, déjà identifié (voir p. 43).



14 82

Le mécanisme que nous proposons pour cette autooxydation est le suivant : l'hydrogène en 8, très labile, parce que lié au carbone en α des groupes $>C=O$ et $-OMe$ subit l'insertion radicalaire de l'oxygène.



80 84

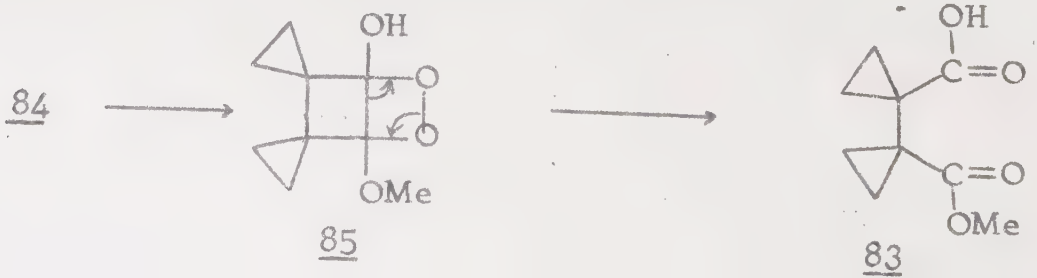
Connaissant l'existence d'équilibre tautomères entre α-hydroperoxy-cétones et hydroxy-3 dioxetannes-1,2

(60)

et la fragilité des dioxetannes-1,2,

(61)

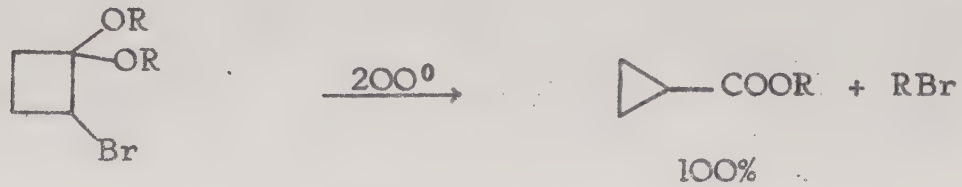
On peut penser que l' α-hydroperoxycétone 84 donne le dioxétanne-1,2 (85) et que ce système hautement tendu subit alors l'isomérisation thermique à la température ordinaire.



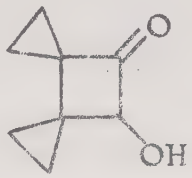
85 83

II - COMPORTEMENT THERMIQUE DES ACETALS ET HEMI-ACETALS DES HYDROXY-2 CYCLOBUTANONES

La régression thermique des acétals et des hemi-acétals de la bromo-2 cyclobutanone en esters de l'acide cyclopropanecarboxylique est très facile (55).

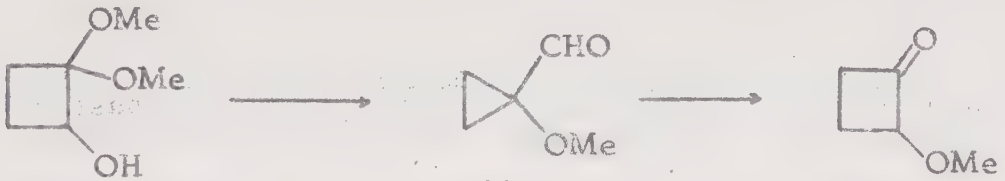


Nous nous sommes proposé d'examiner le comportement thermique de l'hydroxyacétal correspondant 86, en vue d'appliquer une éventuelle régression à l'hydroxyacétal dispiranique dérivé de l'acyloine 15.



15

Dans une première partie, nous allons montrer que, par chauffage, on passe de l'acétal 86 au méthoxyaldéhyde de régression 88, puis à la méthoxy-cyclobutanone 90

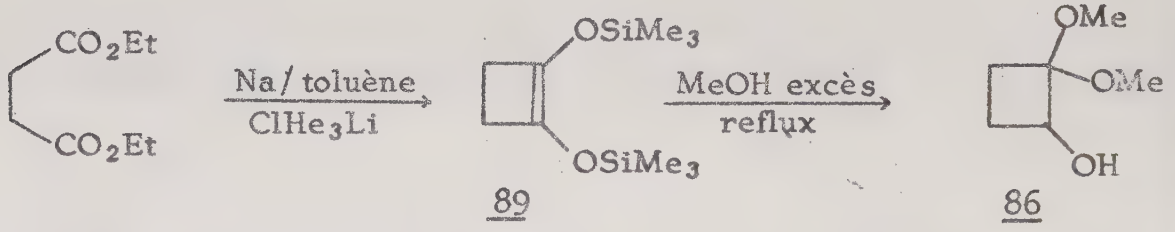


86 88 90

Dans une deuxième partie, nous étendrons ce double réarrangement à l'hémi-acétal (ou à l'acétal) dérivé de l'acyloine 15.

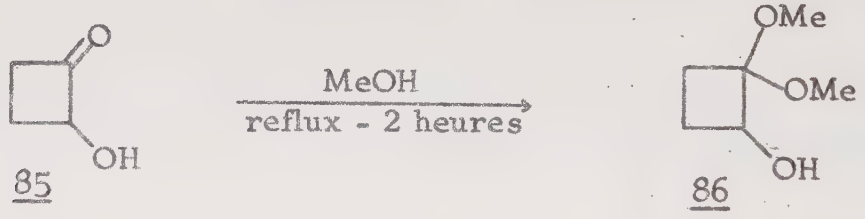
1°) Régression de cycle du diméthoxy-2,2 cyclobutanol. Extension de cycle du méthoxy-1 cyclopropanecarboxaldéhyde-1 88

Le bis (triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène (89), obtenu à partir du succinate d'éthyle par condensation acyloine en présence du chlorure de triméthylsilyle, chauffé à reflux dans le méthanol pendant deux heures, conduit à l'acétal 86 de l'acyloine.



89 86

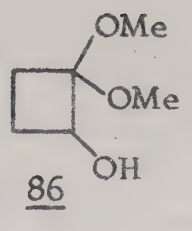
N.B. Selon RUHLMANN (18), la méthanolyse de 89 conduit dans ces conditions à l'hydroxy-2 cyclobutanone (85). Nous n'avons jamais observé la formation de cette acyloine, mais uniquement celle de l'acétal 86. On peut penser que, dans un premier temps, l'hydroxy-2 cyclobutanone (85) est bien obtenue par méthanolyse de 89, mais que l'acétal 86 de cette acyloine se fait ensuite facilement. On peut en effet obtenir celle-ci en chauffant dans les mêmes conditions l'acyloine 85 dans le méthanol au reflux.

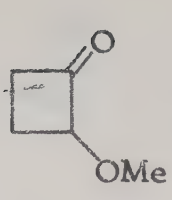


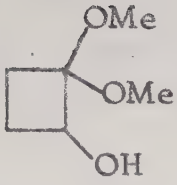
85 86

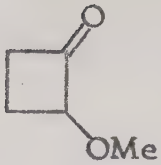
Différents essais de chauffage de l'acétal 86 ont été effectués, soit en phase vapeur, soit dans différents solvants, soit par passage sur colonne de chromatographie en phase vapeur dans des conditions variées.

On a constaté que le diméthoxy-2,2 cyclobutanol (86) reste inchangé après un chauffage d'une heure à 310° en phase vapeur. Par contre, des changements intéressants apparaissent quand cet acétal 86 est soumis à la CPV : dans les conditions "habituelles" (Colonne QF[illegible], 4 m, four 180°, injecteur 190°, débit d'hydrogène moyen), l'acétal conduit uniquement à la méthoxy-2 cyclobutanone (90). Mais avec une colonne SE 30, plus courte (3 m), et un fort débit d'hydrogène, on isole à la sortie un mélange en proportions variables de méthoxy-1 cyclopropanecarboxaldéhyde-1 (88) et de méthoxy-2 cyclobutanone (90) qui n'ont pu néanmoins être séparés.

(a)  86

CPV, Colonne QF_1, 4 m, Four 180° →  seul

(b)  86

CPV, Colonne SE 30, Four 170° → ≃ 60% 88 +  ≃ 40% 90

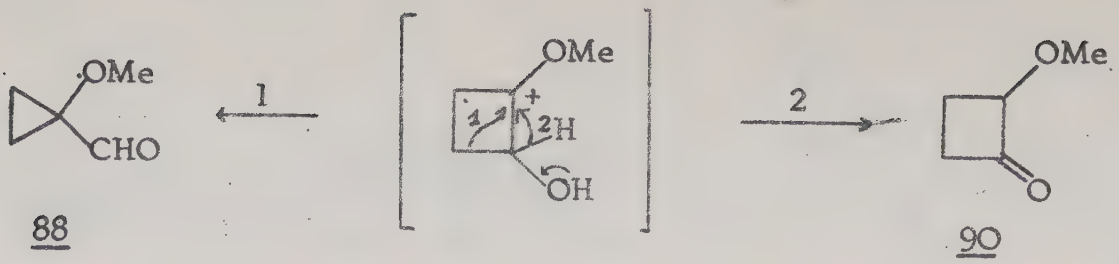
Par comparaison des différents spectres de la méthoxycyclobutanone 90 pure et des spectres du mélange de cette cétone 90 et du méthoxycyclopropanecarboxaldéhyde 88, nous pouvons décrire ce dernier produit : Son spectre IR présente une bande $\nu_{C=O}$ à 1725 cm^{-1} et les deux bandes ν_{C-H} aldéhydiques à 2820 et 2720 cm^{-1}. Les protons cyclopropaniques donnent en RMN, un signal unique très fin à δ 1,20 ppm (CCl_4), et le proton aldéhydique un singulet à δ 9,36 ppm. Mais dans le benzène apparait pour les protons un multiplet A_2B_2 très serré qui présente une largeur totale de 8Hz.

Le spectre IR de la méthoxy-2 cyclobutanone (90) présente une bande $\nu_{C=O}$ à 1780 cm^{-1} et le spectre de RMN un multiplet complexe étalé de δ 1,5 à 2,3 ppm pour les protons cyclobutaniques, un singulet dû aux protons du méthyle à δ 3,40 ppm à côté du singulet du proton tertiaire à δ 4,48 ppm.

Le méthoxycyclopropanecarboxaldéhyde 88 et la méthoxycyclobutanone 90 se forment aussi par chauffage de l'acétal 86 à 140° dans du xylène distillé celui-ci contenant probablement des traces d'acide ; en effet, cet acétal 86 est inchangé par chauffage dans les mêmes conditions avec 1% de pyridine (pourcentage par rapport au solvant).

Des résultats précédents, on peut penser que la régression de cycle de l'acétal et l'élimination de MeOH sont acido-catalysées.

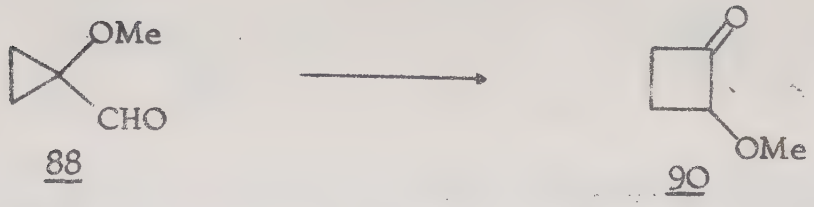
Le mécanisme de la réaction pourrait être dans sa première phase la fixation d'un proton sur l'oxygène d'un des deux méthoxy et, par élimination de MeOH, naissance de l'ion carbonium pour ait évoluer par transfert d'hydrure vers la méthoxycyclobutanone 90 directement, ou par transfert d'alkyl



88 90

et régression de cycle à l'aldéhyde méthoxycyclopropanique 88.

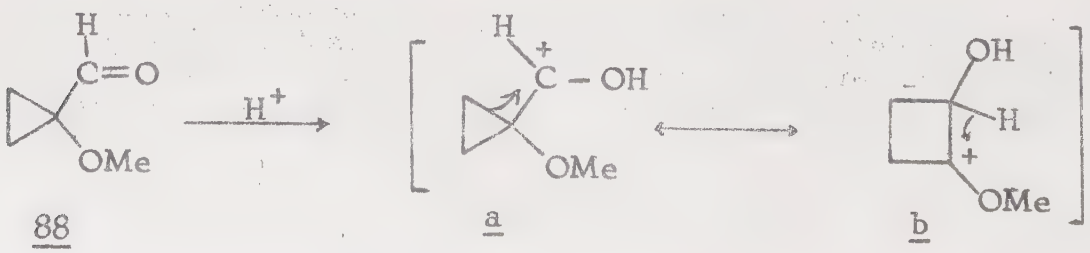
Extension de cycle aldéhyde 88 ⟶ cétone 90



88 90

On a vu que l'aldéhyde 88, obtenu par chromatographie en phase vapeur ou par chauffage de l'acétal 86, est toujours accompagné de la méthoxycyclobutanone 90. Le spectre de RMN d'un mélange 88 – 90 en proportion respective 60% - 40% dans CCl_4 "spectrograde" révèle la disparition totale, après 4 heures à température ordinaire de l'aldéhyde 88 au profit de la cyclobutanone 90 : il y a disparition simultanée des signaux à δ 0,91 et 9,36 ppm. Cette extension ne semble pas catalysée par l'oxygène, car elle est aussi rapide dans CCl_4 dégazé. Par contre, dans CCl_4 additionné de pyridine ou dans des solvants tels que le benzène, le dioxanne et le cyclohexane, elle n'a pas lieu : le spectre de RMN est inchangé après 48 heures. Par contre, par addition, d'une goutte de HCl concentré dans le tube de RMN contenant l'échantillon entraine la disparition immédiate de l'aldéhyde 88 au profit de la méthoxycyclobutanone 90. Les traces d'acide contenues dans CCl_4 "spectrograde" ou sur la colonne (CPV) suffisent donc pour catalyser l'extension de cycle. On peut rapprocher cette extension de cycle 88 ⟶ 90 de celle obtenue par MOUSSERON et JACQUIER (62) en série homologue supérieure, dans des conditions toutefois beaucoup plus drastiques.

L'extension 88 ⟶ 90 met donc en jeu très vraisemblablement un ion carbonium mesomère, né de l'addition d'un proton sur le carbonyle, stabilisé sous la forme b

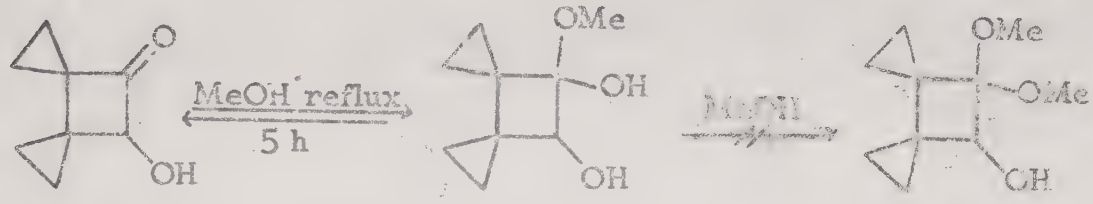


88 a b

Nota : Si dans les mêmes conditions, il n'a jamais été constaté la formation de cyclobutanone (elle-même), à partir du cyclopropanecarboxaldéhyde (lui-même), c'est que dans un tel cas, l'ion carbonium n'est pas alors stabilisé sous la forme correspondante à b.

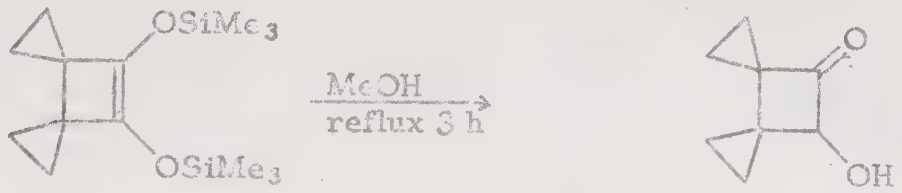
2°) Comportement thermique de l'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (14) en présence de méthanol.

Contrairement à ce qui a été observé pour l'hydroxy-2 cyclobutanone (85), le chauffage de l'acyloine dispiranique 15 dans le méthanol au reflux ne conduit pas à l'hydroxyacétal 92, mais à l'hydroxyhemiacétal 91



15 91 92

En effet, le spectre IR du produit brut obtenu présente une bande $\nu_{C=O}$ à 1780 cm^{-1} caractéristique de l'acyloine 15 (en équilibre avec l'hémiacétal 91) et sa distillation redonne l'acyloine 15 de départ. De plus, la méthanolyse du bis (triméthylsiloxy) cyclobutène dispiranique (50) n'a pas conduit à l'hydroxyacétal 92, mais à l'acyloine (15), contrairement à ce qui a été observé pour l'homologue non spiranique (voir p. 48).



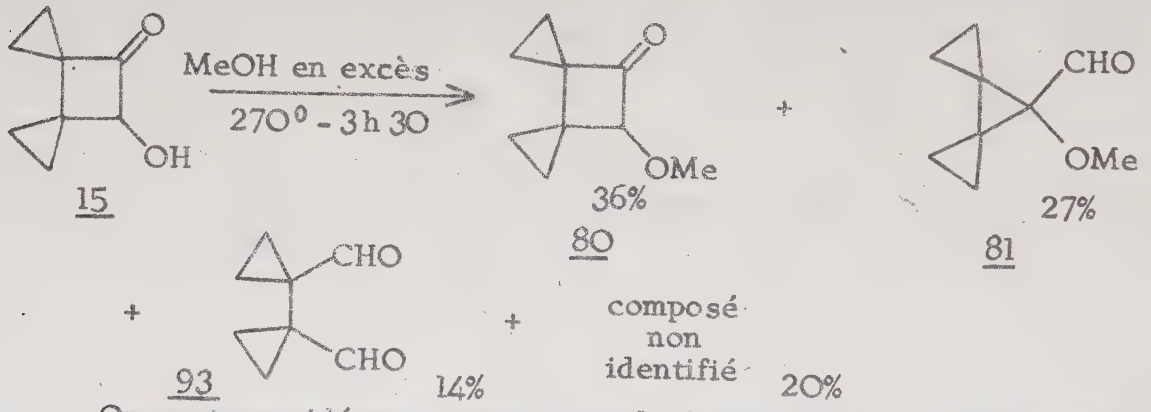
50 15

Par contre, des résultats intéressants sont observés si l'on chauffe l'acyloine 15 en tube scellé à 270° en présence d'un excès de méthanol. Du produit brut obtenu, on isole par CPV quatre produits qui sont, par ordre d'élution :

- la méthoxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (90) et la méthoxy-7 dispiro [2.0.2.1] heptanecarboxaldéhyde (91) tous deux identifiés par comparaison (spectre IR et de RMN) avec des échantillons authentiques (voir p. 43)

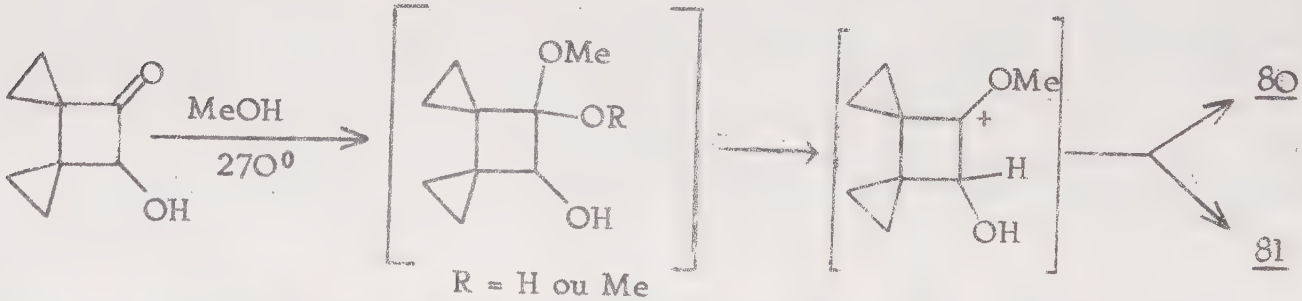
- le bicyclopropyldicarboxaldéhyde-1,1' (93) caractérisé par son spectre IR ($\nu_{C=O}$ 1720 cm^{-1} et ν_{C-H} aldéhydique à 2850 et 2730 cm^{-1}) et par son spectre de RMN δ 0,89 et 1,28 ppm (2 multiplets AA'BB' des protons cyclopropaniques) et δ 9,03 ppm (singulet des 2 protons aldéhydiques)

- le quatrième composé obtenu n'a pas été identifié.



15 — 80 (36%) — 81 (27%) — 93 (14%) — composé non identifié (20%)

On peut considérer, comme pour le diméthoxy-2,2 cyclobutanol (voir p.49) que le réarrangement de l'hémiacétal (ou de l'acétal, car on ne peut exclure sa formation) met aussi en jeu un ion carbonium pouvant évoluer par transfert d'hydrure à la méthoxy-cyclobutanone dispiranique 80, ou par transfert d'alkyle et régression de cycle au méthoxy-1 dispiro [2.0.2.1] heptane-carboxaldéhyde 81



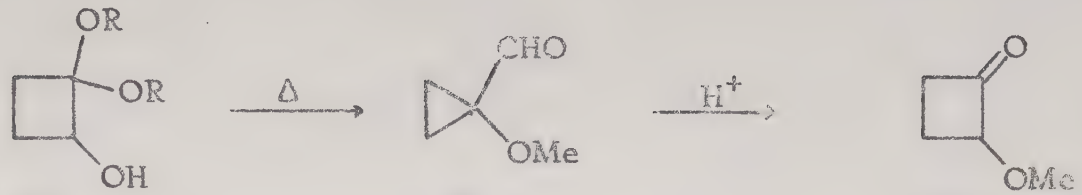
R = H ou Me

Bref, le chauffage des acétals ou hemiacétals d'acyloines cyclobutaniques est un nouvel exemple de régression et d'extension de cycle du type :

A B

Il permet, à partir de l'acétal de l'acyloine non spiranique 85 d'accéder au méthoxy-1 cyclopropanecarboxaldéhyde 88, parfaitement stable en milieu

neutre, mais donnant, par extension de cycle en milieu acide, la méthoxy-2 cyclobutanone 90

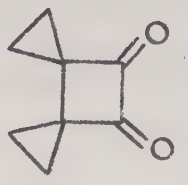


86 88 90

C'est aussi une voie d'accès au système dispiro [2.0.2.1] heptane fonctionnel obtenu par régression du système dispiro [2.0.2.1] octane.

Dispiro [2.0.2.1] octane Dispiro [2.0.2.1] heptane

III - PHOTOLYSE DE LA DISPIRO [2.O.2.2] OCTANEDIONE-7,8



58

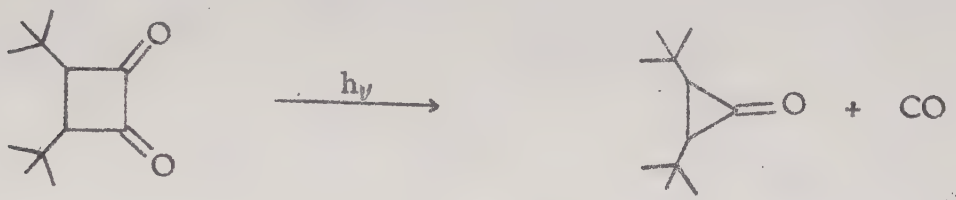
Nous avons vu que la bromation oxydante des bis (triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutènes permettait d'accéder aux cyclobutanediones-1,2, avec de très bons rendements. D'autre part, ces diones sont de couleur jaune ; elles ne sont pas sous forme énol, comme le montrent leur spectre IR et leur spectre UV.

Après une rapide revue de la littérature sur les quelques photolyses déjà connues de cyclobutanediones-1,2, nous tenterons l'irradiation par la lumière solaire de la cyclobutanedione dispiranique 58, dans un premier temps en l'absence de tout réactif, pour avoir une idée de la réaction ; on verra qu'un oxo-carbène intermédiaire préside à la formation d'un dimère. L'irradiation de la dione 58 en présence d'acrylate de méthyle permettra de piéger ce carbène et l'irradiation dans l'éthylène liquide donnera accès au [3] rotane.

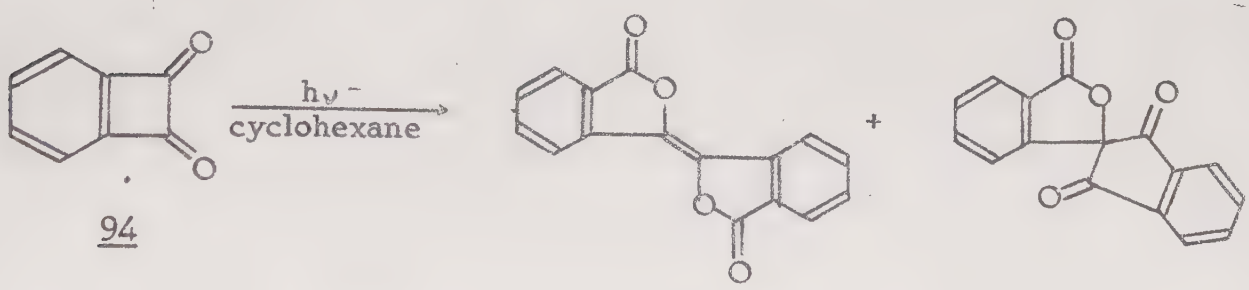
Le petit nombre d'exemples de photolyse de cyclobutanediones-1,2 relevé dans la littérature et leur intérêt méritent d'être signalés ici.

Par irradiation par la lumière solaire, la cyclobutanedione-1,2 de la série [4,4,2] propellane subit une double décarboxylation et conduit quantitativement à l'isotétraline (63)

Par contre, la ditertiobutyl-3,4 cyclobutanedione-1,2 donne, elle, la cyclobutanone correspondante (les auteurs ne donnant ni détail expérimental, ni rendement) (64).

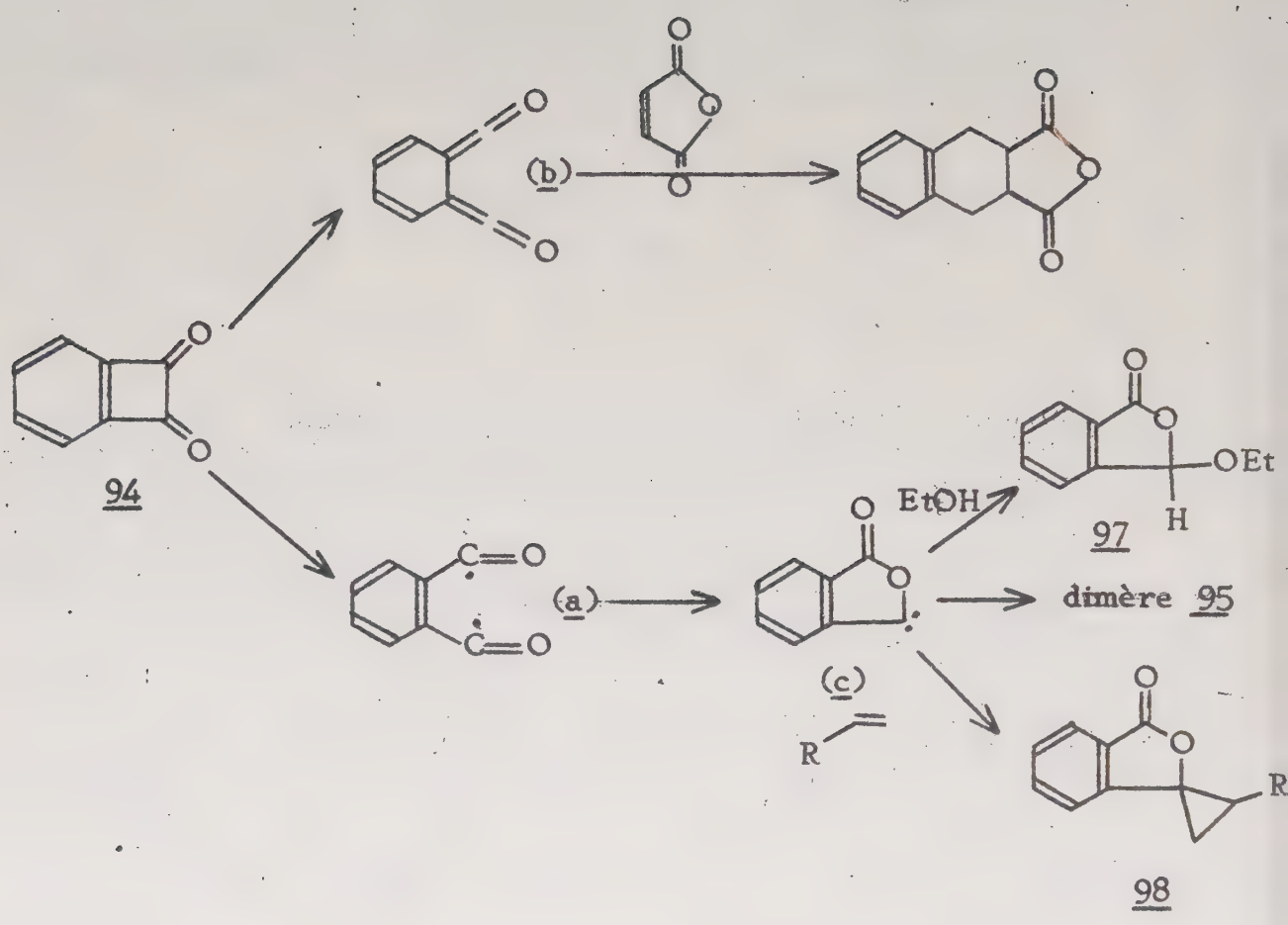


L'irradiation de la benzocyclobutènedione-1,2 94 (65) et (66) bien que n'appartenant pas à la série cyclobutanedione-1,2 est pour nous intéressante car les intermédiaires réactionnels proposés s'apparentent à ceux que nous allons rencontrer dans l'irradiation de la dione dispiranique 58. Deux dimères principaux respectivement bilactonique (95) et dicétolactonique (96) sont formés.



94 95 96

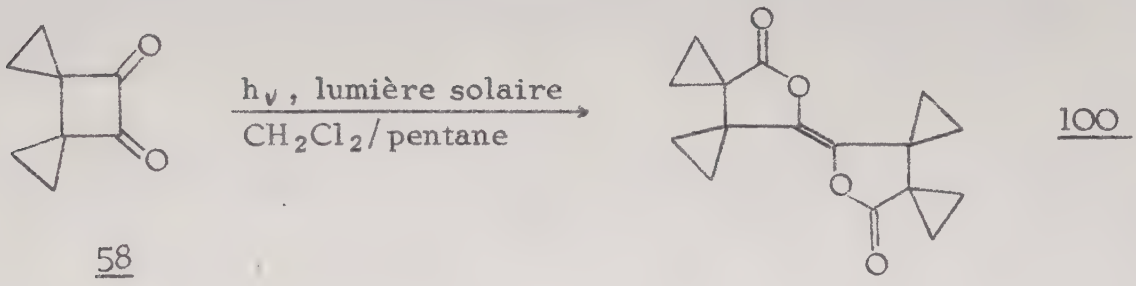
Les auteurs proposent l'intervention de deux intermédiaires réactionnels : le biradical acyle (a) et le bis-cétène (b) ; le premier, par réarrangement en oxo-carbène (c) conduit, en présence d'éthanol, au composé d'insertion 97, et en présence d'une oléfine, au composé de cycloaddition [? 98 et au produit de dimérisation 95. La présence du bis-cétène (b) a été mise en évidence par piegeage avec un dienophile.



1°) Irradiation par la lumière solaire de la dispiro [2.0.2.2]octanedione-7,8 (58)

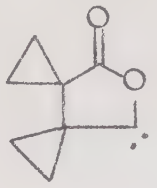
Nous avons exposé à la lumière solaire une solution préalablement dégazée de 0,5 g de cyclobutanedione dispiranique 58 dans le mélange CH_2Cl_2/ pentane (50/ 25 ml respectivement) jusqu'à décoloration ; quelques heures suffisent. Les solvants sont alors distillés et le résidu est recristallisé dans l'acétone ; on obtient un produit (22%) dont l'analyse centésimale et le spectre de masse (M^+ 272) révèlent qu'il s'agit d'un dimère. Son spectre de RMN dans $CDCl_3$ présente seulement des signaux, très complexes, dans le domaine des protons cyclopropaniques, entre δ 0,5 et 1,9 ppm. Son spectre IR (KBr) présente une bande carbonyle très forte à 1780 - 1890 cm^{-1}

Nous attribuons à ce composé la structure trans-bilactonique 100 en particulier par comparaison (IR) avec le dimère 95 formé en proportion majoritaire (25%) dans l'irradiation de la benzocyclobutènedione-1,2 (94) (67



58 100

Un intermédiaire du type oxo-carbène est donc vraisemblablement formé dans la photolyse de la dione 58



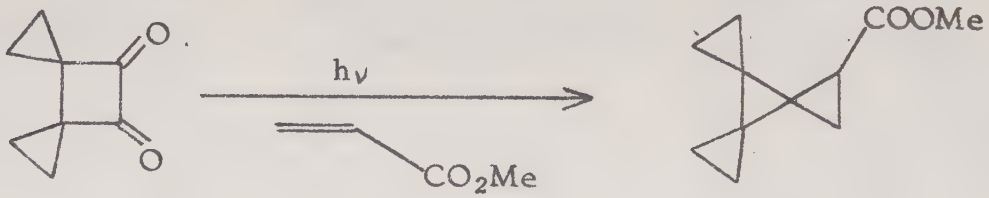
N.B. La faible quantité de dimère obtenue (22%) révèle la formation probable d'autres produits, tels que ceux naissant de la mono et de la didécarbonylation de 58 (également signalée dans la photolyse d'autres cyclobutanediones-1,2 (voir p. 54))

2°) Irradiation de la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 (58) en présence d'acrylate de méthyle

On a tenté de piéger le carbène formé en irradiant la dione 58 en présence d'acrylate de méthyle. Après décoloration de la solution, les solvants (CH_2Cl_2 et pentane) sont distillés et le résidu chromatographié (phase vapeur). Le produit isolé (F = 44°) présente en spectroscopie IR (CCl_4) une bande $\nu_{c=o}$ à 1715 cm^{-1}, une bande très faible à 3080 cm^{-1} et des

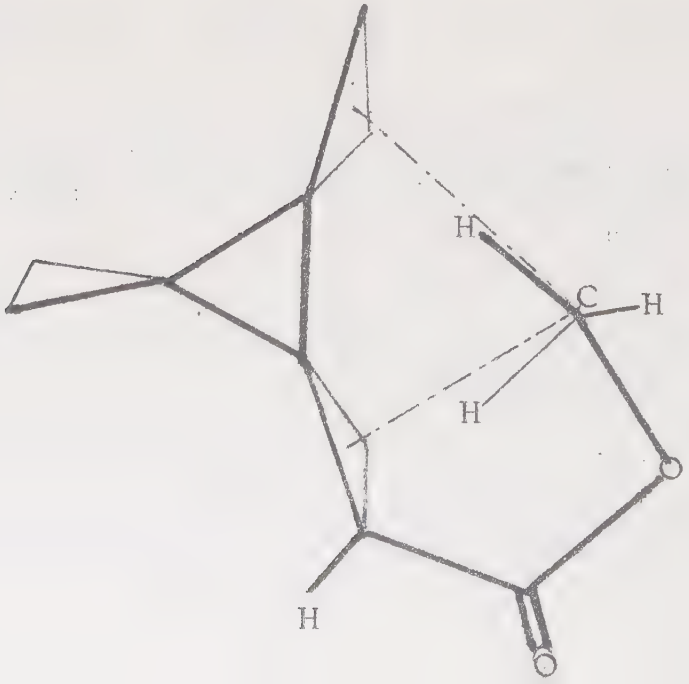
bandes fortes à 1030, 1060 et 1290 cm^{-1}. Dans le spectre de masse, le pic moléculaire (masse exacte trouvée M^+ : 178,097 ; calculée pour $C_{11}H_{14}O_2$: 178,099) qui est aussi le pic de base. Le spectre de RMN présente entre autre un système AA'BB' symétrique d'aire 8 culminant à δ 0,95 et 1,01 ppm et un singulet à δ 0,98 ppm.

Ces données spectrales sont en accord avec une structure 3 rotane carboxylate de méthyle (103), mise à part la position tout à fait anormale du singulet de méthyle d'ester à δ 0,98 ppm, car par rapport au méthyle du cyclopropanecarboxylate de méthyle, l'effet de blindage atteint 2,68 ppm.



103

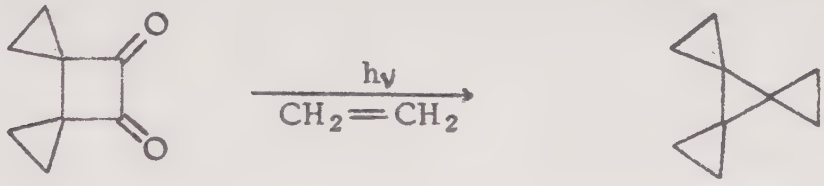
Un tel déplacement chimique pour les protons d'un méthyle d'ester n'apparait pas cependant si anormal si l'on considère que la conjugaison cyclopropyle-carbonyle est maximale lorsque le plan nodal du carbonyle est perpendiculaire au plan du cycle, et que la conformation s-trans est la plus favorisée. Si l'on construit le modèle moléculaire, à liaisons souples, du [3] rotane carboxylate de méthyle 103, avec la conformation s-trans du carbonyle, la libre rotation du méthyle autour de l'axe C – O, sans qu'aucun gène stérique apparaisse, le fait passer exactement au centre du cylindre de blindage, dès deux cyclopropanes en face, d'où le blindage énorme constaté pour les protons du méthyle. (Pour une discussion sur les effets de blindage que les spirocyclopropyles exercent entre eux voir Chapitre IV).



3°) Photolyse de la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 (58) dans l'éthylène liquide. Obtention du [3] rotane (106)

Pour piéger l'oxo-carbène, nous avons remplacé l'acrylate en méthyl par l'éthylène en phase liquide. On agite fortement à la lumière solaire dans un Dewar en pyrex non argenté, 300 mg de dispiro [2.O.2.2] octanedione-7, (58) en suspension dans un mélange composé de ≃ 30 ml d'éthylène, 20 ml d pentane et 4 ml de cyclohexane. La solubilité de la dione 58, dans cette solution maintenue à ≃ −103° (reflux de l'éthylène) est très faible .

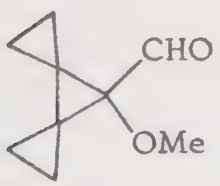
Au bout de 8 heures, on laisse revenir l'ensemble à température ordi naire et après décoloration totale de la solution (photolyse de la dione intacte) la plus grande partie du solvant est distillée, et le dimère cristallisé est filtré (≃ 40 mg). Le résidu liquide est alors chromatographie en phase vapeur, le produit sortant après le cyclohexane est collecté (≃ 2 µl) et ses spectres IR et de RMN sont dressés. Le spectre IR présente une forte band à 1048 cm^{-1} et deux autres bandes principales à 1245 cm^{-1} (F) et 840 (FF) et son spectre de RMN un signal unique à δ O,OO ppm (TMS ref. externe) ou δ O,O4 ppm (ref. interne cyclohexane). La fraction de ce produit recueillie par CPV était souillée de cyclohexane (≃ 10%) ce qui nous a empêché de prendre un point de fusion et de dresser un spectre de masse. Nous attribuons à ce composé la structure du [3] rotane.



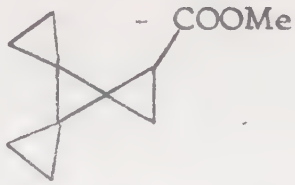
58 106

Il faut noter l'absence, contrairement au [4] et [5] rotane de deux bandes symétriques ν_{C-H} cyclopropaniques très fortes dans la région 1980 et 3070 cm^{-1}.

Ceci semble être un caractère particulier des composés de la série du [3] rotane, car ces deux bandes sont pratiquement inexistantes dans les spectres IR du méthoxy-7 dispiro [2.O.2.1] carboxaldéhyde (81) et du [3] rotane carboxylate de méthyle (103).



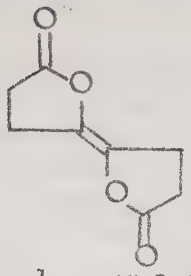
81



103

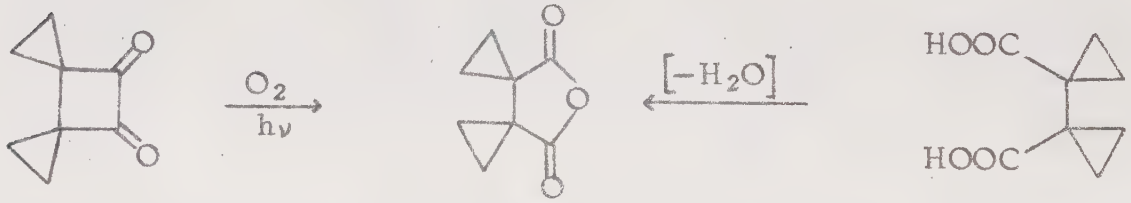
Remarques sur le mécanisme de la photolyse de la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 (58)

Si l'irradiation de la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 (58) et de la benzocyclobutènedione (94) donnent toutes deux un dimère possédant le même squelette de base dilactonique,



par contre les produits de cycloaddition [2 + 1] du carbène intermédiaire sur une oléfine présente, apparaissent différents : Alors que, à partir de la benzocyclobutènedione, la lactone 98 est seule obtenue, à partir de la dione dispiranique (58), le composé de décarboxylation semble formé directement.

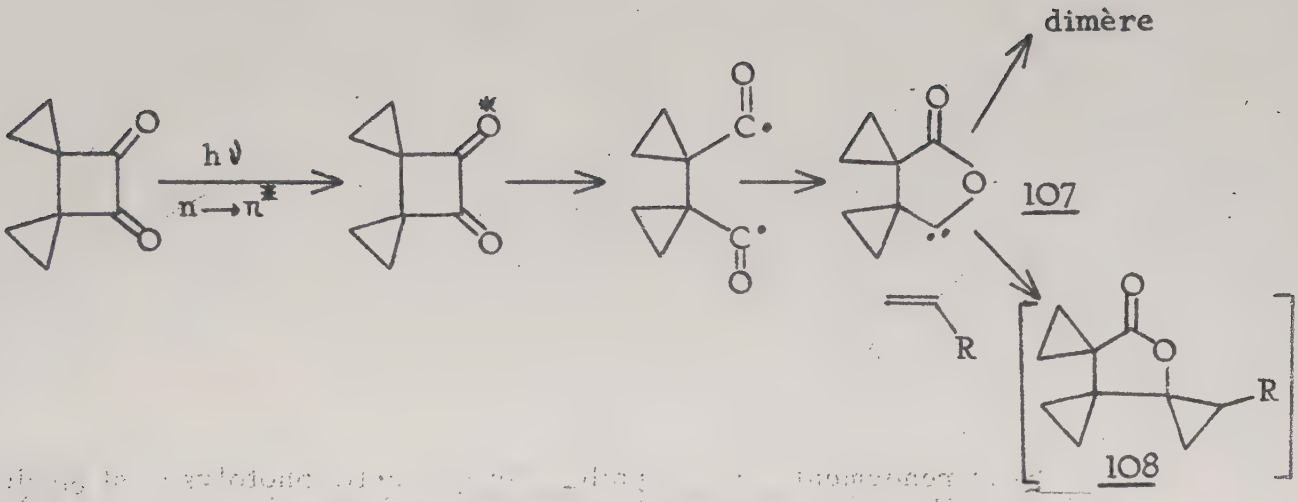
De plus, on a constaté que l'irradiation de la dispirooctanedione 58 dans des solvants non dégazés, en présence d'acrylate de méthyle par exemple, conduit à côté du [3] rotane carboxylate de méthyle (103) à un composé dont le spectre de RMN présente deux multiplets symétriques (A_2B_2) culminant à δ 0,90 et 1,48 ppm ($CDCl_3$) et le spectre IR deux bandes $\nu_{c=o}$ très larges à 1775 et 1845 cm^{-1} ($CDCl_3$). Ce composé a été identifié à l'anhydride de l'acide tétraméthylène-2,2,3,3 succinique 104. Il y a donc insertion d'un atome d'oxygène entre les deux carbonyles de la dione.



58 104

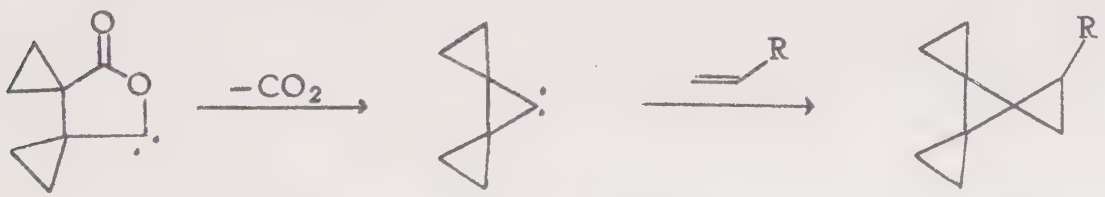
Elle provient nécessairement du biradical acyle [voir par exemple (6

Ce biradical acyle se réarrange en oxo-carbène 107, lequel peut soit se dimériser, soit être capté par l'oléfine présente, pour donner le lactone 108.



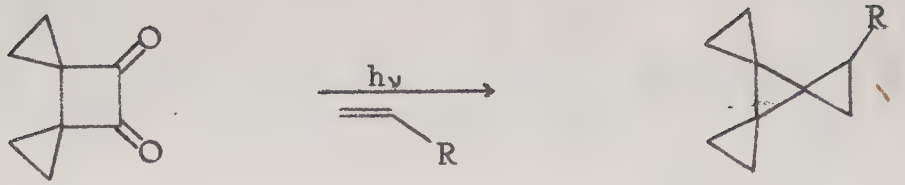
N.B. On connait un exemple analogue d'extension de cycle (69). Ainsi la cyclobutanone excitée photochimiquement (transition $n \longrightarrow \pi^*$) subit une coupure en α, et le biradical se stabilise par cycloélimination (formation du cétène) et décarbonylation (formation du cyclopropane). Mais une extension de cycle avec formation d'un oxocarbène est également observée :

On notera que dans la photolyse de la dione 58 en présence d'acrylate de méthyle ou d'éthylène, on n'a pas isolé la lactone 108, mais uniquement un composé correspondant décarboxylé ([3] rotane). Une décarboxylation d'origine photochimique ou thermique de cette γ lactone 108 (70) et (71) est possible ; mais elle peut aussi avoir lieu au stade de l'oxocarbène 107 avec formation du carbène vrai 109 qui capterait l'oléfine pour conduire au [3] rotane.



107 109

En conclusion, l'irradiation de la dispiro [2.0.2.2] octanedione-7,8 (58) en présence d'oléfine permet l'accès au [3] rotane et à ses dérivés fonctionnels.



58

Si le rendement est acceptable lorsque cette photolyse est conduite en présence d'acrylate de méthyle, par contre il est très faible ($\simeq$ 1%) en présence d'éthylène.

La très faible solubilité de la dione 58 dans l'éthylène liquide ralentit probablement la photolyse. Le caractère nucléophile de l'oxocarbène peut aussi être responsable de ce comportement différent (72) ; il réagirait plus facilement avec les oléfines pauvres en électrons (acrylate de méthyle) qu'avec l'éthylène. La présence d'un carbonyle en β peut encore accentuer cette particularité.

CHAPITRE IV

PROPRIETES SPECTRALES DES SPIROCYCLOPROPYLCYCLOBUTANONES DES [4] ET [3] ROTANES ET DE LEURS DERIVES.

Les propriétés particulières du cyclopropane, principalement son énergie de tension et son caractère de double liaison ont amené WALSH d'une part (73) et COULSON (74) d'autre part, à proposer deux modèles propres à ce cycle, beaucoup plus en accord avec les propriétés chimiques et spectrales que le modèle classique.

Les caractères particuliers du cyclopropane vont se retrouver, probablement accentués, dans les systèmes polyspiraniques que nous avons synthétisés. Nous étudierons en RMN l'effet de blindage des cyclopropanes, et l'incidence de l'augmentation de la tension de cycle et de la conjugaison cyclopropyle-groupe chromophore sur les spectres de RMN, IR et UV de ces composés.

Enfin, nous comparerons nos résultats avec ceux de la série du [5] rotane et discuterons de la stabilité des [4] et [3] rotanes sur la base des calculs théoriques des états d'hybridation des liaisons du cycle central, effectuées dernièrement par RANDIC et coll. (75).

I - PROPRIETES PARTICULIERES DU CYCLOPROPANE

On sait que le cyclopropane possède un caractère de double liaison (76) et que la conjugaison d'un cyclopropyle avec un groupe à électrons π, apparentée à la conjugaison de deux groupes à électrons π a fait l'objet de nombreux travaux (voir par exemple (97)). L'importance relative des facteur contribuant à cette stabilisation n'est pas clairement établie. Cependant, la valeur empirique de cette énergie de résonance a été récemment mesurée pour le système vinylcyclopropyle (dans le spiro [2.5] octène-4) et trouvée approximativement égale à 1,3 Kcal/mole (77).

Pour expliquer ce caractère de double liaison du cyclopropane, différents modèles ont été proposés :

1°) WALSH (en 1949) construit un modèle où le cyclopropane est représenté comme une oléfine à trois centres, les liaisons carbone-carbone étant formées par le recouvrement dans le plan du cycle de trois orbitales p et le recouvrement de trois orbitales sp^2 dirigées vers le centre du cycle (73).

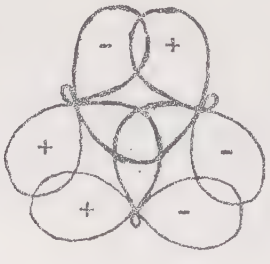


Fig. 1

Modèle de WALSH du cyclopropane

La représentation (Fig. 1) est une des trois structures de résonance, l'un des trois recouvrements étant antiliant. Les liaisons formées par le recouvrement des orbitales p sont occupées par 4 électrons, les deux autres électrons occupent les trois orbitales sp^2. Les liaisons C – H sont dans un état d'hybridation sp^2, en accord avec le couplage $C_{13}H$ (162 cps) (78) qui les apparentent plus aux oléfines qu'aux composés saturés (125 cps pour l'éthane, 156 cps pour l'éthylène) (79).

L'augmentation du caractère p dans le plan du cyclopropane permet d'interpréter : la conjugaison avec les groupes chromophores, la stabilisation des cyclopropylcarbocations (80), la dimension plus courte des liaisons C – C dans le cyclopropane que dans les autres cyclanes (81), les liaisons hydrogènes intramoléculaires entre un hydroxyle et la liaison C – C (liaison dans le plan du cyclopropane), en RMN le déblindage des protons cyclopropaniques par des solvants polaires (83) etc .... De plus, le caractère antiliant du modèle de WALSH s'accorde avec une mobilité des électrons dans le plan du cycle. WIBERG et NIST (84) interprètent le déplacement chimique des protons cyclopropaniques vers les champs forts en terme de courant de cycle responsable d'une forte anisotropie diamagnétique.

Dans la représentation de COULSON (74) les directions des orbitale de chaque atome de carbone font entre elles un angle de $\simeq 104^0$ (α) ; c'est le modèle à liaisons courbes.

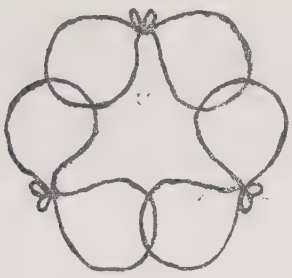
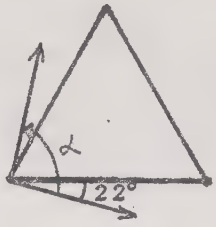


Fig. 2



Modèle de COULSON et MOFFITT.

BERNETT, par un calcul assez simple, a montré l'équivalence des modèles de WALSH et de COULSON (85)

Ces deux modèles permettent d'interpréter la conjugaison existant entre un cyclopropyle et un système à électrons π, et de prévoir une conjugaison maximale lorsque le plan nodal du groupe insaturé est perpendiculaire au plan du cyclopropane (plan bissecteur).

Ceci a été effectivement vérifié par spectroscopie de RMN (86) et (80), diffraction électronique (87), étude cinétique (88) et infrarouge. Par exemple, LUTTKE et Coll. ont étudié la conformation du bicyclopropyle en spectrographies IR et Raman. Ils ont montré que la conformation de la molécule à l'état solide est s-trans (89).

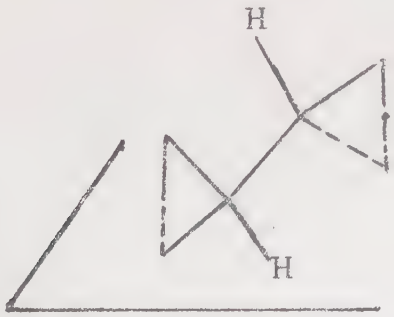


Fig. 3

Conformation s-trans du bicyclopropyle.

De même, par diffraction électronique, BARTELL (87) a montré qu'en phase gazeuse, le cyclopropanecarboxaldéhyde existe sous deux conformations s-cis et s-trans, en proportions à peu près égales, la barrière de rotation étant supérieure à 2 Kcal/mole.

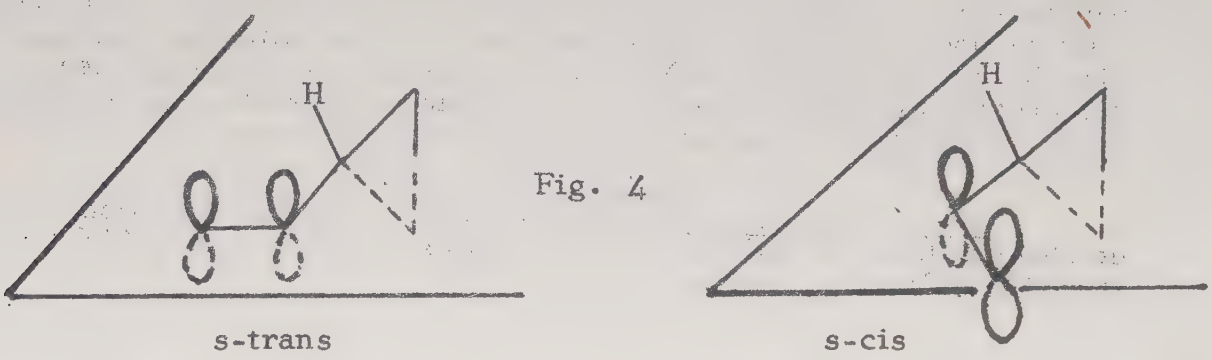


Fig. 4

HOFFMANN (90) a calculé, par la méthode des orbitales moléculaires, la barrière de potentiel dans la rotation R — C(H)=O pour les aldéhydes (R = cyclopropyle, vinyle, phényle, isopropyle, et cyclobutyle)

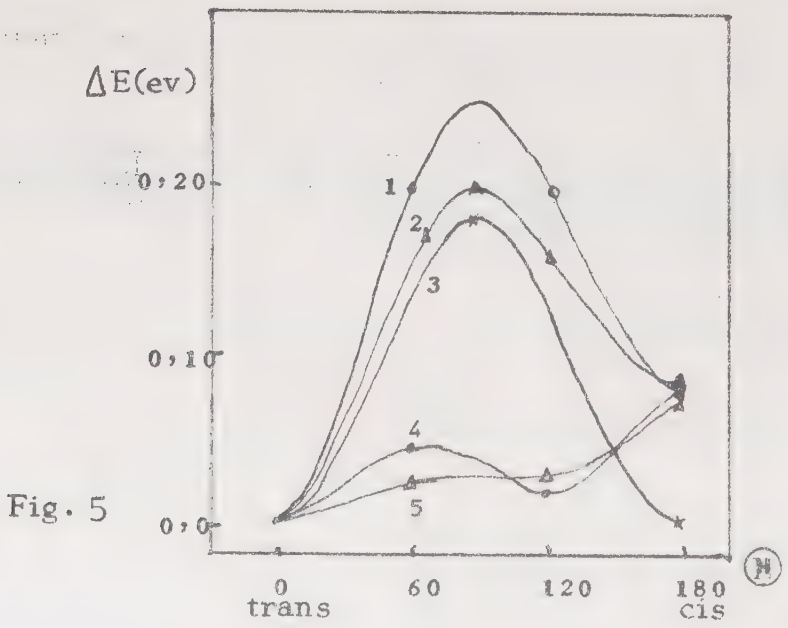
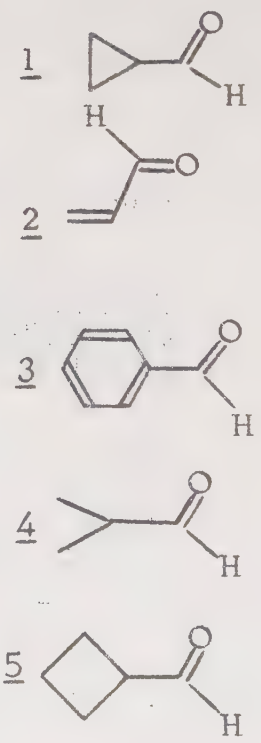


Fig. 5



Les valeurs obtenues (Fig. 5) pour les deux conformères du cyclopropanecarboxaldéhyde de plus basse énergie : s-trans ($\Phi = 0$) et s-cis ($\Phi = 180^0$) et pour la barrière de rotation ($\Phi = 90^0$) sont en accord avec l'étude précédente. On voit aussi que l'effet d'un cyclopropyle est voisin de celui d'un vinyle ou d'un phényle, mais différent de celui d'un cyclobutyle.

On notera enfin qu'une quantification de l'intégrale de résonance dans la conjugaison vinyl-cyclopropane a été donnée par HEILBRONNER et Coll. (91) à l'aide des spectres photoélectroniques de composés tels que le bullvalène, le dihydrobullvalène, où l'interaction vinyle-cyclopropyle est maximale. La valeur trouvée ($\beta \simeq 2$ev) est de l'ordre de grandeur que celle observée pour le butadiène ($\beta = 2,4$ev).

Les spirocyclopropylcyclobutanones que nous avons préparées présentent en plus du carbone sp^2 du carbonyle un ou plusieurs carbones spiranique dont l'état d'hybridation est voisin de l'état sp^2. On peut considérer dans ces systèmes le cycle cyclobutanique central comme plan ou proche de la planarité. Les plans des différents cyclopropyles spiraniques étant alors perpendiculaires à celui du cycle central, on peut prévoir un maximum de conjugaison entre le groupement chromophore $>=O$ et les cyclopropyles adjacents, donc attendre un effet bathochrome important des cyclopropyles sur la position de la bande de vibration $\nu_{C=O}$ en spectroscopie infra-rouge et sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ en spectroscopie ultra-violette.

II - PROPRIETES SPECTRALES COMPAREES DES SPIROCYCLOPROPYL-CYCLOBUTANONES, DES [4] ET [3] ROTANES ET DE LEURS DERIVE

Nous allons étudier les propriétés spectrales des systèmes polycyclopropyles spiraniques que nous avons synthétisés.

Nous allons d'abord étudier en spectroscopie de RMN les effets diamagnétiques exercés par les spirocyclopropyles entre eux, puis l'influence de la tension de cycle sur les déplacements chimiques des protons du cycle central (cyclobutanique ou cyclopropanique).

Nous étudierons ensuite par spectroscopie infrarouge les effets de conjugaison entre le (ou les) cyclopropyle(s) spiranique(s) et les groupes chromophores $\geq C=O$ et $\geq C=CH_2$, puis nous comparerons la position et l'intensité des bandes caractéristiques des différents hydrocarbures de la série du [4] et [3] rotane.

Nous présenterons enfin le spectre ultraviolet de la spirohexanone puis ceux des différentes cyclobutanones spiraniques et enfin celui du [4] rotane lui-même.

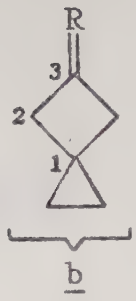
1°) Spectres de Résonance Magnétique Nucléaire

On a rassemblé dans les tableaux I les spectres de RMN, enregistrés dans CCl_4, des spirocyclopropylcyclobutanones (tableau IA), des méthylènespirocyclopropylcyclobutanones et cyclopropanes (tableau IB), des hydrocarbures saturés de la série du [4] rotane (tableau IC) et du [3] rotane (tableau ID).

a) Résonance des protons cyclopropaniques appartenant aux spirocyclopropyles

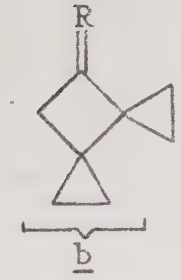
On sait que, en accord avec les modèles théoriques du cyclopropane et la mobilité des électrons qu'ils impliquent, un champ magnétique externe H_0 appliqué à la molécule provoque une circulation de ces électrons. Ce courant de cycle induit un champ secondaire ΔH opposé au champ appliqué (effet diamagnétique) pour les protons situés à l'intérieur du "cylindre" de circulation et inversement le renforçant (effet paramagnétique) pour les protons situés à l'extérieur. Pour expliquer la position à champ élevé des protons cyclopropaniques, WIBERG et NIST (84) les situent à l'intérieur de ce cylindre de circulation, Ils sont donc fortement blindés, contrairement aux protons du benzène, qui situés à l'extérieur du volume de circulation sont déplacés fortement vers les champs faibles. De nombreuses confirmations (78) ont appuyé cette conception et les systèmes polyspiraniques que nous avons synthétisés

vont également dans ce sens. Les effets de plusieurs cycles cyclopropaniques sur un proton (ou groupes de protons) déterminé(s), vont s'additionner: Si l'on compare par exemple la position des signaux des protons du cycle cyclopropanique (b) des squelettes : spirohexane A ; dispiro [2.O.2.2] octane B ; trispiro [2.O.2.O.2.1] décane C, possédant sur le carbone en position "3" les groupes R = H_2, CH_2 et O, on trouve les valeurs suivantes :



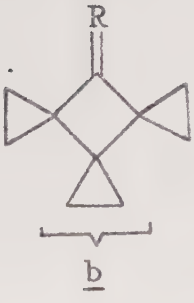
A

R = H_2 (69) δ O,35 ppm (s)
CH_2 (75) δ O,50 ppm (s)
O (1) δ O,77 ppm (s)



B

R = H_2 (68) δ O,21 ppm (multiplet AA'BB')
R = O (46) δ ≃O,40 ppm (multiplet complexe)



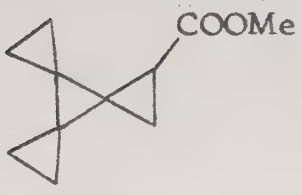
C

R = H_2 (70) δ O,05 ppm (s)
CH_2 (77) δ O,14 ppm (s)
O (55) δ O,35 ppm (s)

Par rapport aux composés du squelette spirohexanique A, les protons cyclopropaniques du cycle b des composés correspondants du squelette B subissent un blindage de O,14 ppm pour l'hydrocarbure ; O,37 ppm pour la cétone et ceux du squelette C un blindage de O,3O ppm pour l'hydrocarbure ; O,36 ppm pour l'oléfine et O,42 ppm pour la cétone.

N.B. On peut remarquer aussi que l'anisotropie des groupements $>C=CH_2$ et $>C=O$ pour les représentants de chacun des trois squelettes A, B, C déplace les protons du cycle b vers les champs faibles.

L'effet diamagnétique peut prendre une valeur tout à fait exceptionnelle dans le cas du [3] rotanecarboxylate de méthyle (103). Le méthyle de l'ester présente un singulet à δ 0,98 ppm ; ceci correspond à un effet diamagnétique $\Delta\delta$ + 2,6 ppm par rapport aux protons du méthyle du cyclopropanecarboxylate de méthyle. Le modèle moléculaire à liaisons courbes avec la conformation du carbonyle s-trans (conformère de plus basse énergie) montre que le méthyle se trouve exactement sur l'axe du cylindre de blindage de chacun des deux cyclopropanes adjacents (voir p. 58).



103

105

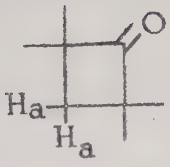
En ce qui concerne le [4] rotane parfait, le déplacement vers les champs faibles de son signal de résonance (un singulet à δ 0,13 ppm) par rapport à celui des protons du cyclopropane median du rotane imparfait (70) (δ 0,05 ppm) peut être interprété comme la conséquence d'une certaine délocalisation électronique. Cette différence ($\Delta\delta = -0,08$ ppm) est un peu plus faible que celle signalée par RIPOLL et CONIA (1) ($\Delta\delta = -0,12$ ppm) entre le [5] rotane (δ 0,04 ppm) et les protons du cyclopropane median du [5] rotane imparfait (δ -0,08 ppm)

[4] rotane 70 [5] rotane

b) Résonance des protons liés aux carbones du cycle central

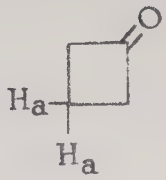
Les protons des méthylènes d'un cycle en C_4 résonnent à champ plus élevé s'ils sont voisins d'un groupe gem-diméthyle. Par contre, ces mêmes protons résonnent à champ plus bas s'ils sont voisins d'un cycle spirocyclopropyle. Par exemple, les protons H_a résonnent à δ 1,77 ppm dans la

tétraméthylecyclobutanone 111 ; à δ 2,01 ppm dans la cyclobutanone et δ 2,41 ppm dans la dispiro [2.1.2.1] octanone-4 (42).

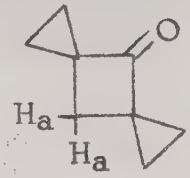


111

δ H_a 1,77 ppm



δ H_a 2,01 ppm

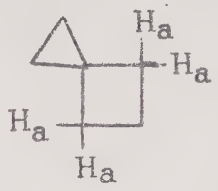


42

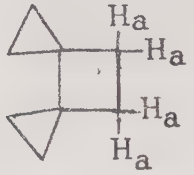
δ H_a 2,41 ppm

De même, les protons du cyclobutane résonnent à δ 1,96 ppm, les protons H_a du spirohexane à δ 2,06 ppm et ceux du dispiro [2.0.2.2] octane (68) à δ 2,21 ppm.

δ 1,96 ppm (s)



δ H_a 2,06 ppm



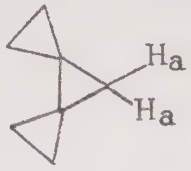
68

δ H_a 2,21 ppm

Le même effet est constaté dans la série du [3] rotane,

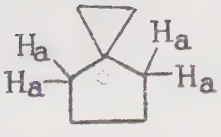
δ H_a 0,22 ppm (s)

δ H_a 0,73 ppm

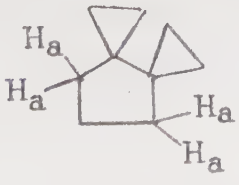


δ H_a 1,14 ppm

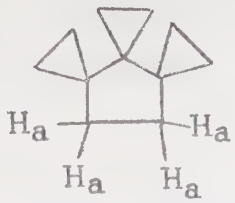
et dans les hydrocarbures de la série du [5] rotane (1) : on observe un déplacement régulier vers les champs faibles des protons des méthylènes voisins d'un carbone spiranique par l'introduction successive de spirocyclopropyles.



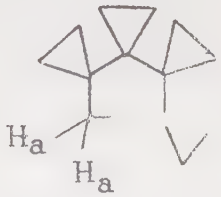
δ H_a 1,60 ppm



δ H_a 1,75 ppm



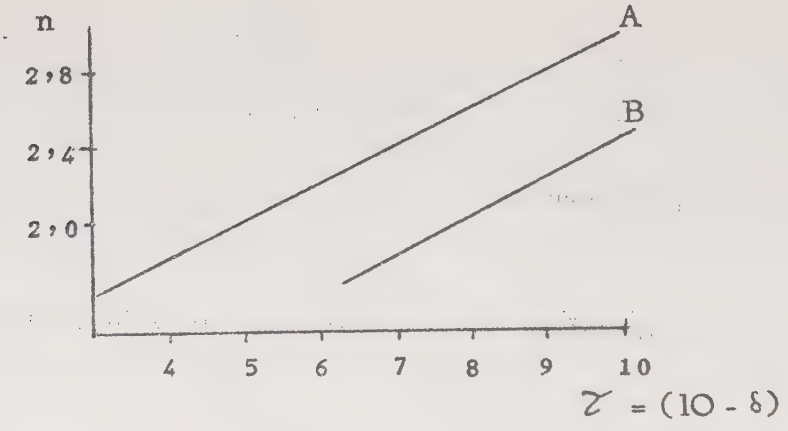
δ H_a 1,83 ppm



δ H_a 1,90 pp

On sait (Effet THORPE-INGOLD) que l'interaction de deux méthyles géminés diminue la tension du cycle central. On peut penser au contraire que la présence d'un (ou plusieurs carbone(s) spiranique(s) augmente la tension du cycle central, donc le caractère p des liaisons C – C de ce cycle et le caractère sp^2 des liaisons C – H. Le déblindage des protons du cycle central des rotanes serait donc lié à la tension de cycle.

D'ailleurs RANDIC et Coll. (92) ont établi une corrélation linéaire entre le coefficient n des états d'hybridation sp^n des liaisons C – H de différents cycles, calculé par la méthode des recouvrements maximum et les déplacements chimiques de ces mêmes protons.



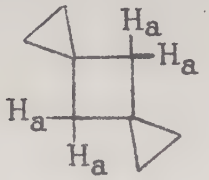
Ces données sont rassemblées approximativement le long d'une droite A et d'un segment de droite B ; les points de la droite A concernent les protons de cycles ayant plus de trois carbones ; les points du segment B les protons de cycles à trois carbones. En considérant uniquement les points de la droite A, la corrélation entre n et τ est représentée par une expression linéaire du type :

$$n = (1/5)\,\tau + 1 \quad \text{ou} \quad \tau = 5\,(n-1)$$

$$\text{ou (en } \delta\text{)} : \quad n = 3 - \frac{\delta}{5} \quad \text{et} \quad \delta = 5\,(3-n)$$

Ainsi, il est possible, connaissant τ (ou δ) d'avoir une idée de l'état d'hybridation des systèmes étudiés. Par exemple, les liaisons C – H du dispiro [2.1.2.1] octane ont un déplacement chimique δ = 2,21 ppm, d'où :

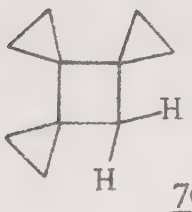
$n = 3 - \frac{\delta}{5}$ soit n = 2,55 et un état d'hybridation des liaisons C – H_a voisin de $sp^{2,55}$



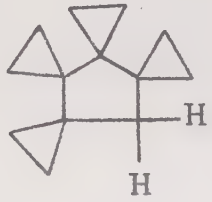
69

N.B. L'effet de blindage exercé par le (ou les) cyclopropane(s) sur les protons du cycle central a été négligé. Cet effet n'est pas mesurable car dans le spirohexane, les trois méthylènes du cycle en C_4 donnent un signal apparemment unique à δ 2,06 ppm.

Un spectre de RMN très particulier est à signaler : celui du [4]rotane imparfait : le trispiro [2.0.2.0.2.1]décane (70)



70



Les protons du méthylène du cycle central donnent un signal très complexe : un multiplet centré à δ 1,34 ppm, alors que dans le spectre du [5] rotane imparfait correspondant, on observe pour ces mêmes protons un singulet à δ 1,90 ppm.

La position à δ 1,34 ppm est à champ anormalement élevé, comparé à celle des méthylènes correspondants dans le spirohexane (δ 2,06 ppm) ou les dispirooctanes 68 et 69 (δ 2,21 ppm) (voir tableau IC), ce qui indique une tension plus faible du cycle central par rapport à celle du dispiro [2.0.2. octane 68. Le couplage complexe implique d'autre part que le cycle en C_4 de l'hydrocarbure 70 n'est probablement pas plan et que la molécule adopte une structure plissée rigide.

TABLEAU IA

Spectre de RMN $\left[\delta_{CCl_4}\ (ppm)\right]$ de cyclobutanones

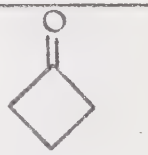
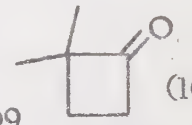
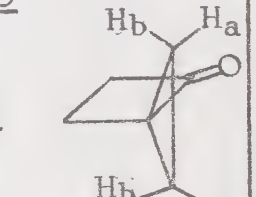
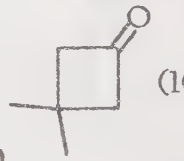
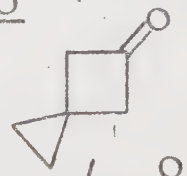
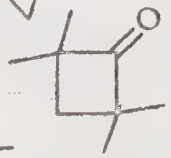
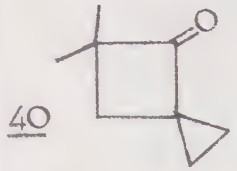
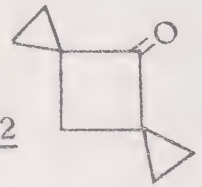
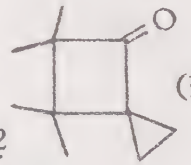
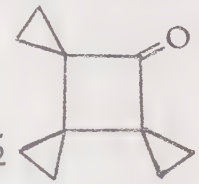
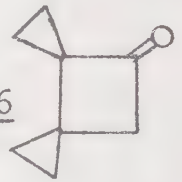
	Protons du cycle cyclobutanique		Protons des cyclopropanes			Protons des méthyles	
	en α du C=O	en β du C=O	a *	b *	c *	en α du CO	en β du CO
	3,09	2,01					
 (102) 109	2,98 (m)	1,77 (m)				1,17(s)	
 2	3,00 (m)	2,20 (m)	1,25(m)	1,05(m)			
 (102) 110	2,74 (s)						1,38 (s)
 1	3,08 (s)				0,77 (s)		
 111		1,77 * ($CFCl_3$)				1,20(s)	

TABLEAU IA (suite)

 40		2,02 (s)	1,28 (m)	1,00 (m)		1,24 (s)
 42		2,41 (s)	1,32 (m)	1,10 (m)		
 (14) 112			1,05 (m)	0,79		1,08 (s) 0,95 (s)
 55			1,18 (m)	0,73 (m)	0,35 (s)	
 46	3,09		1,12	0,64	0,40 (m)	

a * Protons externes du (ou des) cyclopropane(s) conjugué(s) avec le carbonyle
b * Protons internes du (ou des) cyclopropane(s) conjugué(s) avec le carbonyle
c * Protons du cyclopropane non conjugué avec le carbonyle.

TABLEAU IB

Spectres de RMN $\left[\delta_{CCl_4}\ (ppm)\right]$ des oléfines

	Protons oléfiniques	Protons allyliques	Protons cyclopropaniques a*	b*	c*
113	4,70 (q)	2,70 (m)			
75	4,78 (q) (J = 2,5 Hz)	2,78 (t) (J = 2,5 Hz) (4 H)			0,50
77	4,16 (s)		0,68 (m étroit)	0,53 (m étroit)	0,14
114	5,23 (q)	0,89 (t) (2 Hz)			
115 (103)	5,08 (t) (J = 2,5 Hz) et 5,21 (pic unique)	1,33 (m)	1,12	1,02	

a* Protons externes du (ou des) cyclopropane(s) conjugué(s) avec le méthylène
b* Protons internes du (ou des) cyclopropane(s) conjugué(s) avec le méthylène
c* Protons du cyclopropane non conjugué avec le méthylène.

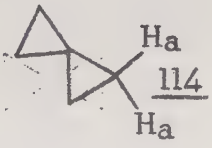
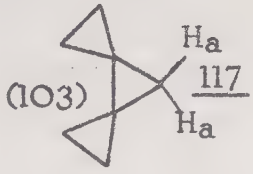
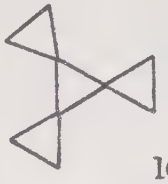
TABLEAU IC

Spectres de RMN $[\delta_{CCl_4}$ (ppm)] du cyclobutane et des hydrocarbures de la série du [4] rotane

	Protons du cycle cyclobutanique			Protons des cyclopropanes			
	CH_2 non voisin d'un cycle en C_3	CH_2 adjacent à un cycle en C_3	CH_2 adjacent à deux cycles en C_3	Cycle en C_3 isolé	Cycle en C_3 adjacent à un autre cycle en C_3		Cycle en C_3 flanqué des deux côtés par un autre cycle en
					Protons externes	Protons internes	
	1,96 (s)						
67	2,06 (s)	2,06 (s)		0,35 (s)			
68		2,21 (s)			système AA'BB' centré à 0,21 ppm		
69		2,21 (s)		0,47 (s)			
70			1,34 (multiplet complexe)		0,36 (m)	0,08 (m)	0,05 (s)
71							0,13 (16 H)

TABLEAU ID

Spectres de RMN $[\delta_{CCl_4}$ (ppm)] du cyclopropane et des hydrocarbures de la série du [3] rotane

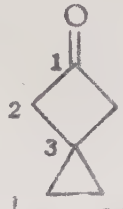
	Protons du cycle cyclopropanique central (H_a)	Autres protons cyclopropaniques	
		Protons externes	Protons internes
	0,22 (s)		
 Ha 114 Ha	0,73 (s)	0,73 (s)	
 (103) Ha 117 Ha	1,14	0,78	0,57
 106		0,04 (ref. cyclohexane) et 0,00 (ref. TMS externe	

2°) Spectres infrarouges

Nous avons rassemblé les bandes $\nu_{C=O}$ des spirocyclopropylcyclobutanones décrites au chapitre I et des gem-diméthylcyclobutanones correspondantes connues (Tableau IIA) ainsi que les bandes $\nu_{C=CH_2}$ des quelques oléfines spiraniques (Tableau IIB).

On remarque que l'introduction d'un spirocyclopropyle en position 3 n'affecte pas sensiblement la position de la bande carbonyle par rapport à celle de la cyclobutanone. Un léger effet hypsochrome est observé sur la position de la bande $\nu_{C=C}$ du méthylènespiropentane 75 par rapport à celle du méthylènecyclobutane lui-même.

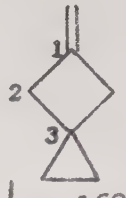
$\nu_{C=O}$ 1788 cm^{-1}



1

$\nu_{C=O}$ 1791 cm^{-1}

$\nu_{C=C}$ 1678 cm^{-1}



75

$\nu_{C=C}$ 1685 cm^{-1}

La présence d'un (ou de deux) carbone spiranique augmente la tension du cycle central, donc le caractère p des liaisons carbone-carbone de ce cycle et par voie de conséquence le caractère s de la liaison $>C=Y$ (Y = O ou CH_2), donc une exaltation de sa fréquence d'élongation.

Par contre, l'introduction d'un (ou de deux) spirocyclopropyles en position 2 exerce un fort effet bathochrome sur la position de la bande $\nu_{C=O}$. Nous avons vu (p. 67) que cet effet de conjugaison devait être élevé dans le cas des spirocyclopropylcyclobutanones et des oléfines dérivées de ces cétones. Nous observons que cet effet l'emporte fortement sur l'effet dû à l'augmentation de la tension de cycle.

Une remarque importante doit être faite : la fréquence $\nu^{CCl_4}_{C=O}$ de la cétone dispiranique 42 est de 1772 cm^{-1} et celle de la cétone trispiranique 55 : 1763 cm^{-1}. Ces deux valeurs semblent en opposition avec les faits ci-dessus ; en effet, l'introduction d'un carbone spiranique en 3 non adjacent au carbonyle, en augmentant la tension du cycle central devrait avoir un effet hypsochrome sur la fréquence $\nu_{C=O}$.

TABLEAU II A

Maxima d'absorption infrarouge (cm^{-1}) et maxima d'absorption UV en nm (ε) de cyclobutanones

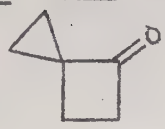
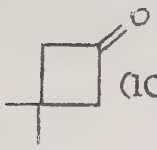
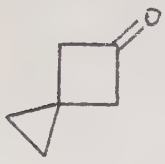
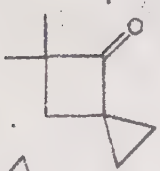
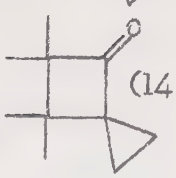
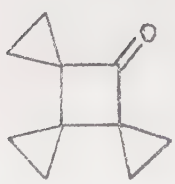
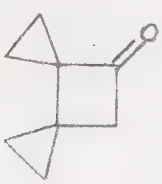
	$\nu_{C=O}^{CCl_4}$	$\nu_{C=O}^{film}$	Transtion $\pi \longrightarrow \pi^*$	Transition $n \longrightarrow \pi^*$
	1788	1779		
109 (104)	1782	1776		294 (24) cyclohexane
 2		1776		
 (104) 110	1793	1780		277 (16,5) 284 (18) 292 (17) cyclohexane
 1	1791	1780		251 (20,6) 256 (21,1) 263 (20,5) 272 (18) 281 (18,7) 291 (18) 305 (23) 316 (6,5) isooctane
111		1775 solvant non précisé		
 40	1775	1772	210 (990) isooctane	295 (43) 307 (47) 315 (47) 326 (32) isooctane
42	1772	1768	213,5 (1198) isooctane	283 (42) 288 (39) (i) 296 (29) (i) isooctane
 (14) 112		1776 solvant non précisé	199 (2800) n-hexane	296 (76) 247 (33) 283 (65) 308 (72) n-hexane
 55	1763		209,5 (1125) cyclohexane	278 - 290 (56) 296 (30) (i) cyclohexane
 46	1774	1773		

TABLEAU IIB

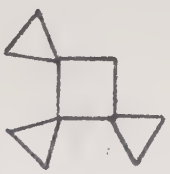
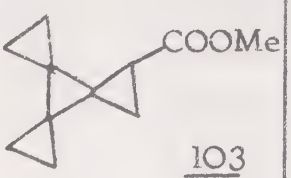
Spectres IR des oléfines (solvant CCl_4 pour 118, 75, 77 et en phaze gaz pour 119 et 120) (cm^{-1})

	$\nu_{=C-H}$ et ν_{C-H} cyclopropanique	$\nu_{C=C}$	Vibration de déformation du cyclopropane	δ C – H dans $C=C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$
118		1678		
75	3090 cm^{-1} (m) *	1685 (m)	1050 (m)	870 (F)
77	3064 cm^{-1} (F) *	1660 (m)	995 (FF)	840 (F)
119	3120 3040	1780 à 1730 bande large		885 (F)
(103) 120	3080 (F) 3010 (F)	1797, 1743	1005	881 (F)

* $\nu_{=C-H}$ et ν_{C-H} cyclopropanique, confondus.

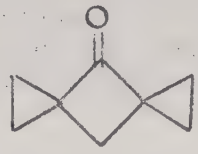
TABLEAU IIC

Maxima d'absorption IR (cm^{-1}) des hydrocarbures 61, 70, 71, 106 et du [3] rotane carboxylate de méthyle (103)

Composés	Région 3050 - 3100	Région 990 - 1050
61	3070 (F)	1010 (F)
 70	3070 (FF)	1000 (FF) - 990 (FF)
71	3056 (FF)	1002 (FF) - 990 (FF)
106	inexistante	1045 (FF)
 103	3080 (très faible)	1060 (FF) - 1025 (F)

L'effet bathochrome observé (+ 9 cm^{-1}) peut s'expliquer par une "transmission de la conjugaison" par le cyclopropyle en position 3.

$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1788 cm^{-1}



42

$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1772 cm^{-1}

55

$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1763 cm^{-1}

Bandes IR caractéristiques des cyclopropanes

On sait que les bandes d'absorption infrarouge des cyclopropanes considérées comme les plus caractéristiques sont celles des régions 1000 - 1050 cm^{-1} (déformation du cycle cyclopropanique) et 3050 - 3100 cm^{-1} (élongation des liaisons C – H).

Les spectres IR des différents composés ici examinés montrent que l'intensité de ces bandes est en général, fonction du nombre de cyclopropanes dans les molécules. A partir de trois cyclopropanes, elles deviennent parmi les plus fortes du spectre. Il convient toutefois de remarquer que la bande d'absorption à 3050 et 3100 cm^{-1} est beaucoup plus faible dans les spectres des composés de la série du [3] rotane ; elle est même inexistante pour le [3] rotane lui-même.

3°) Spectres ultraviolets

Nous allons examiner séparément le spectre UV de la spirohexanone puis les spectres UV (transition $n \longrightarrow \pi^*$ et $\pi \longrightarrow \pi^*$) des différentes spirocyclopropylcyclobutanones que nous avons synthétisées et enfin celui du [4] rotane lui-même.

a) Spectre UV de la spirohexanone-5

Le spectre UV de la spirohexanone-5 mérite un examen en particulier. La bande de transition $n \longrightarrow \pi^*$ possède une structure fine remarquable (par exemple huit maxima d'absorption dans l'isooctane), une insensibilité à la polarité du solvant, une position anormalement basse du maximum d'absorption. En effet, quelle que soit la nature du solvant, la bande de plus forte intensité est toujours observée à 256 nm soit 20 nm plus bas que toutes les autres cyclobutanones jusqu'ici étudiées. A titre de comparaison, on peut

noter que dans un même solvant la diméthyl-3,3 cyclobutanone à un maximum à 281 nm soit un $\Delta\lambda$ de 24 mu (voir tableau IIIA).

Cette double constatation : insensibilité de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ à la polarité du solvant, son déplacement hypsochrome très marqué par rapport à celle des cyclobutanones en général, peut s'interpréter, comme nous l'avons fait en spectrographie infrarouge, par une tension accrue du cycle cyclobutanique, donc par un caractère sp prononcé de la liaison $>C=O$. Celui-ci doit donc entrainer une réduction du moment dipolaire et élever le potentiel d'ionisation de l'électron non liant de l'oxygène.

La mesure du moment dipolaire a confirmé pleinement cette hypothèse. En effet, dans un même solvant, le benzène, le moment de la spirohexanone-5 (1) (μ = 1,58 D) est inférieur à celui de la cyclobutanone (μ = 2,76 D) et, est à notre connaissance, le moment le plus faible de toute les cyclanones connues.

b) Transition $n \longrightarrow \pi^*$ des spirocyclopropylcyclobutanones

Nous avons reproduit en un même graphique (Fig. 7) les bandes de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ des spirocyclopropylcyclobutanones dans le domaine 230 - 340 nm. On sait que (93) la présence d'un cycle cyclopropanique se traduit pour la transition $n \longrightarrow \pi^*$ d'un carbonyle voisin, par un effet hypsochrome, contrairement à ce qui est observé pour une double liaison conjuguée. Les effets hypsochromes sont ici assez faibles et il n'est pas possible de dégager une relation générale.

c) Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ des spirocyclopropylcyclobutanones

La conjugaison du cyclopropyle avec un groupe chromophore se traduit pour la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ de celui-ci par un effet bathochrome dont l'importance est liée à la géométrie du système. KOSOWER et ITO (94) ont montré que cette conjugaison était maximum lorsque le plan du cyclopropyle et le plan nodal du carbonyle sont orthogonaux. La bande se rapportant à cette transition se situe entre celles des composés saturés et éthyléniques correspondants (95). Pour les spirocétones étudiées (voir tableau IIA), le déplacement de la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ est trop faible pour qu'on puisse en tirer des conclusions.

Spectre UV du [4] rotane

Contrairement à son homologue supérieur, le [5] rotane, la structure "fine" dans la région 250 - 280 nm observée dans le spectre du [4] rotane (voir fig. 8), se réduit à un léger maximum à 270,5 nm (34) et à un point d'inflexion à 281 nm (25) s'appuyant tous deux sur une bande très forte dont le maximum est situé aux λ inférieures.

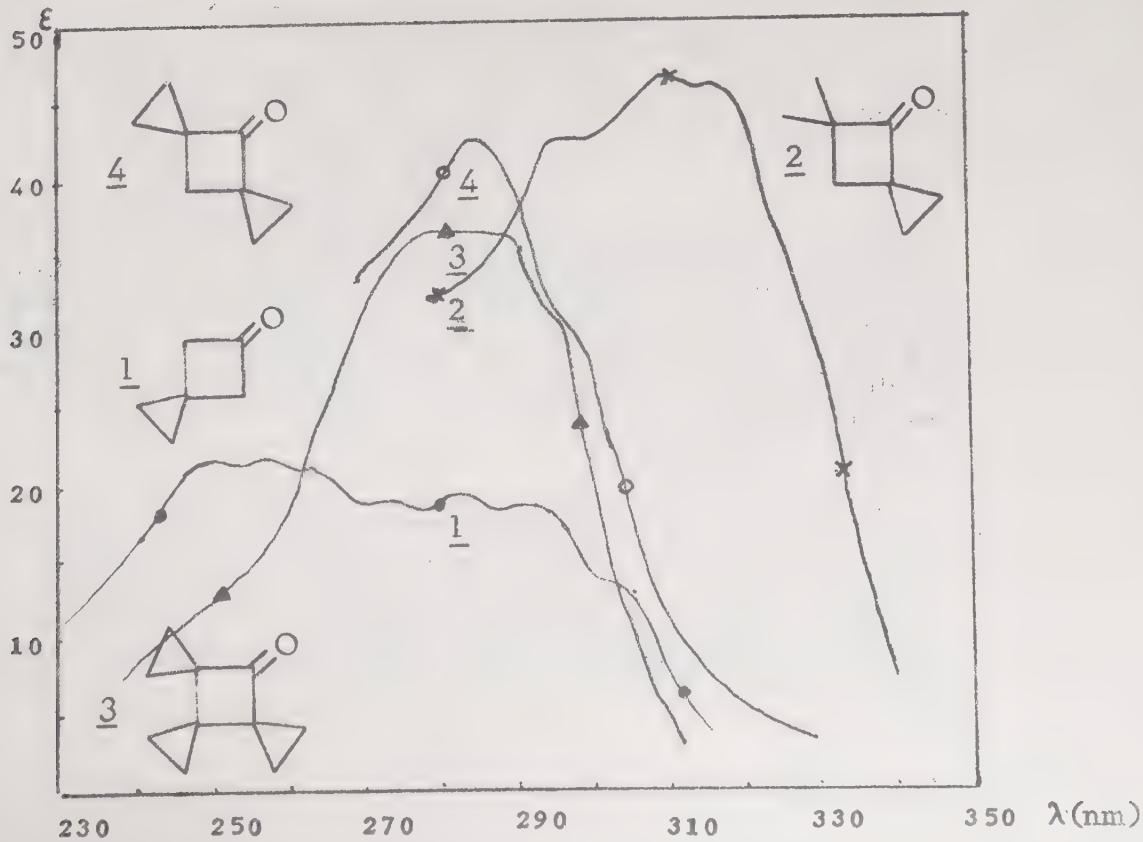
TABLEAU III A

Maxima d'absorption de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ du carbonyle de la spirohexanone-5 dans différents solvants.

	Isooctane	Dioxanne	$HCCl_3$	MeOH absolu	Eau
	251 (20,6) 256 (21,1) 263 (20,5) 272 (18) 281 (18,7) 291 (18) 305 (13) 316 (6,5)	252 (23) 257 (23,4) 263 (22) 279 (19,7) 289 (18,2)	251 (22,5) 257 (24,5) 263 (23,5) 278 (20) 287 (20)	244 (23,4) 250 (24,2) 256 (27,8) 263 (24,4) 279 (17,7) 287 (16,8)	250 (27) 256 (32,6) 262 (29,4) 276 (24,7)

Fig. 7

Transition $n \longrightarrow \pi^*$ des spirocyclobutanones



Spectres UV du [5] et du [4] rotane dans le cyclohexane

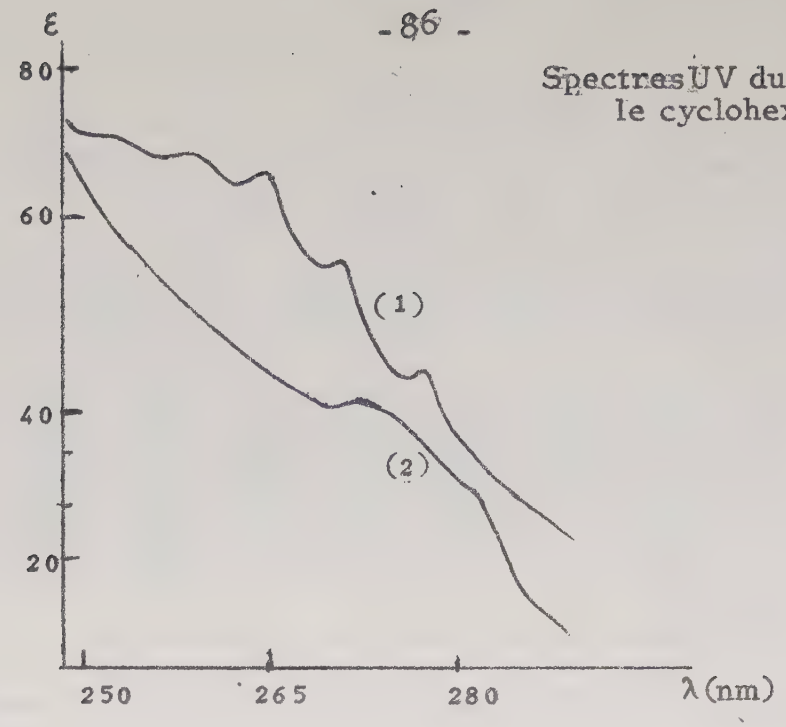
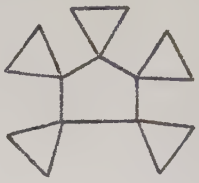
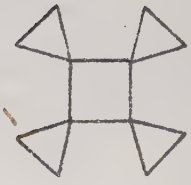


Fig. 8

(1)



(2)



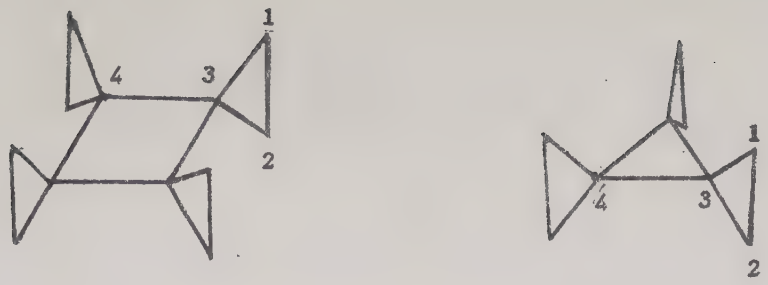
4°) Conclusion

Les spectres de RMN ont montré que les effets de blindage des cyclopropanes dans les systèmes polycyclopropylspiraniques se traduisent par un signal de résonance de ces protons à champ très fort. De plus, le déplacement des protons du cycle central vers les champs faibles par accroissement de la tension de cycle, permet de se faire une idée de cette tension et de connaitre l'état d'hybridation des liaisons C—H.

La conjugaison entre un cyclopropyle et le groupe de liaison à électrons π $>C=O$ et $>C=CH_2$ se traduit en spectroscopie IR par un net effet bathochrome, de la bande $\nu_{C=O}$. Cet effet est particulièrement important dans la cyclobutanone trispiranique 55.

Les études spectrales que nous venons de développer ne permettent pas d'affirmer l'existence d'une certaine énergie de stabilisation née par la succession de cyclopropyles spiraniques autour du cycle central. L'absence dans le spectre UV du [4] rotane d'une structure fine dans la région de transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ du benzène, comparable à celle rencontrée dans le spectre UV du [5] rotane, indique que si cette énergie de stabilisation est liée à un certain caractère aromatique, elle doit être plus faible pour le [4] rotane que pour le [5] rotane.

Nota : RANDIC et JAKAB (96) viennent de publier les résultats de leurs calculs d'hybridation des [3] et [4] rotanes par la méthode du recouvrement maximum. Leurs résultats montrent que les liaisons C — C du cycle central ont un caractère s plus marqué ($sp^{3,02}$ et $sp^{3,31}$) que celui des mêmes liaisons du cyclopropane et du cyclobutane (respectivement $sp^{3,86}$ et $sp^{3,47}$).



La solidité des liaisons du cycle central serait donc augmentée par l'introduction des cyclopropyles spiraniques. En outre, l'augmentation du caractère p des liaisons $C_1 - C_3$ et $C_2 - C_3$ des cyclopropyles qui en résulterait, peut permettre un certain recouvrement des orbitales p de chacun des carbones spiraniques sur la base du modèle de WALSH du cyclopropane.

Une certaine énergie de stabilisation peut donc exister ayant pour origine une délocalisation électronique (Fig. 9).

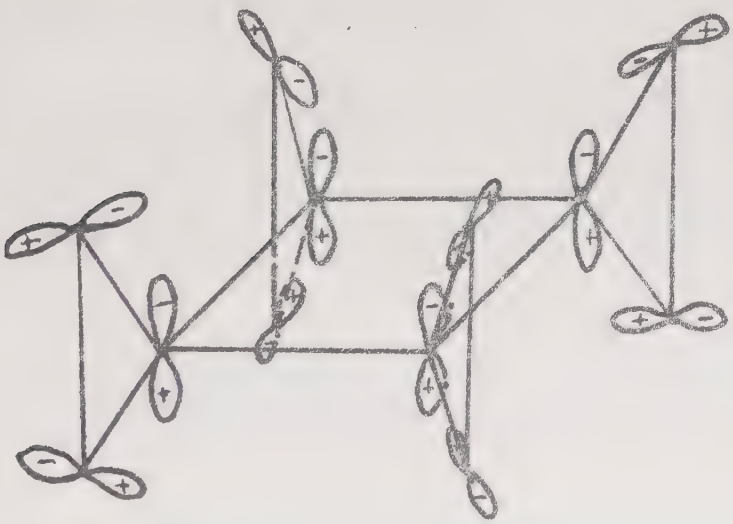


Fig. 9 Orbitales moléculaires du type π dans le [4] rotane

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure de la plupart des composés synthétisés a été déterminée sans aucune ambiguité par leurs spectres IR, UV, RMN ou de masse. Les spectres de RMN sont en général très simples et les différents signaux ont pu être attribués facilement aux divers protons. Dans les rares cas moins évident une analyse centésimale ou une détermination de masse précise ont été effectuées.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec des spectrophotomètres PERKIN ELMER, modèle 421 et 457, en utilisant des pastilles de bromure de potassium pour les produits isolés, des fenêtres en chlorure de sodium pour les produits liquides en film, et des cellules en chlorure de sodium à épaisseur variable pour les solutions. La position des bandes d'absorption est mesurée en cm^{-1} et les symboles FF, F, m, f indiqués entre parenthèses après les bandes d'absorption signifient respectivement : très forte, forte, moyenne et faible.

Les spectres ultraviolets ont été enregistrés avec un spectrophotomètre UNICAM - SP 700.

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectrophotomètre VARIAN A-60 et PERKIN ELMER, R. 12 A. Le TMS est utilisé en référence interne ou référence externe (ce dernier cas est seul signalé) ; la position des pics est répérée dans l'échelle δ (ppm) (δ=O pour le TMS). Les symboles (s), (d), (t), (q), (m) ; placés après les déplacements chimiques δ, signifient respectivement : singulet, doublet, triplet, quintuplet, multiplet.

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre VARIAN M-66 utilisé avec une résolution de 2000 ; la tension d'accélération des électrons est de 70 eV.

Les analyses et séparations par chromatographie en phase vapeur (CPV) ont été effectuées sur un appareil AEROGRAPH A-90 P utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur

Les points de fusion ont été pris avec un microscope à platine chauffante KOFFLER et les points d'ébullition avec des thermomètres indiquant la température corrigée.

La mesure du moment dipolaire de la spirohexanone-5 (1) a été faite en solution dans le benzène à 20° par la méthode de GUGGENHEIM (63). La détermination des pentes α et γ a été effectuée en mesurant les constantes diélectriques et les indices de réfraction de cinq solutions dont les concentrations étaient comprises entre O,3 et 2%.

SPIROHEXANONE-5

1/ Bis (hydroxyméthyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane (4)

A une solution de 7,9 g (0,20 mole) de $LiAlH_4$ dans 100 ml d'éther anhydre et 50 ml de benzène, on introduit à une vitesse telle qu'il y ait un léger reflux, une solution de 41 g (0,134 mole) de benzyloxy-3 cyclobutane-dicarboxylate d'éthyle-1,1 (3) [préparé selon (7)] dans 100 ml de mélange éther-benzène (50-50). Après addition, on maintient un léger reflux en chauffant pendant 48 h.

L'excès d'hydrure est détruit par addition d'éther humide, puis on reprend avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. La solution est ensuite acidifiée avec de l'eau chlorhydrique à 10% jusqu'à pH = 4 de la solution aqueuse (dissolution de la lithine et de l'alumine). On extrait plusieurs fois par du chloroforme. Les phases organiques sont rassemblées et le solvant distillé. Le résidu est recristallisé dans l'éther. On obtient ainsi 22 g (Rdt = 74%) de bis(hydroxyméthyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane, F = 71°.

Analyse $C_{13}H_{18}O_3$: Calc.% C 70,27 H 8,11
Tr. 70,3 8,2

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3272 (FF), 2924 (F), 1160 (m), 1140 (m), 1040 (F), 1000 (FF), 740 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 1,6 à 2,4 ppm (massif) (aire 4 ; CH_2 du cyclobutane) ; δ 2,25 ppm (s) (aire 2 ; deux OH) ; δ 3,62 ppm (s) (aire 4 ; CH_2 des CH_2OH) ; δ 4,5 ppm (q) (J 7 cps) (aire 1, proton tertiaire) ; δ 4,4 ppm (s) (aire 2 ; CH_2 du benzyle) ; δ 7,3 ppm (s) (aire 5 ; protons du phényle).

2/ Bis(tosyloxyméthyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane (5)

A une solution de 15 g (0,067 mole) de bis(hydroxyméthyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane dans 150 ml de pyridine, agitée mécaniquement et maintenue à 0°, on ajoute goutte à goutte une solution saturée de 42 g (0,23 mole) de chlorure de tosyle dans la pyridine ($\sim$ 60 ml).

Lorsque l'addition est terminée, on laisse revenir à la température ordinaire et on continue l'agitation pendant 24 h. On ajoute ensuite 80 ml d'eau pour hydrolyser l'excès de chlorure de tosyle en prenant la précaution de ne pas dépasser 30°. On extrait le produit formé par deux fois 50 ml de chloroforme. Les phases chloroformiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau chlorhydrique à 10%, jusqu'à acidité de la phase aqueuse (pH = 4), puis avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, enfin, avec de l'eau pure. On distille les deux tiers du chloroforme puis on ajoute 30 ml de méthanol. Par refroidissement, le produit cristallise. On obtient ainsi 32 g (Rdt = 90%) de bis(tosyloxyméthyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane. F = 86-87°.

Analyse $C_{27}H_{30}S_2$: Calc.% C 61,13 H 5,66 S 12,07
Tr. 61,3 5,6 11,9

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3340 (f), 2955 (f), 2920 (ff), 1590 (f), 1490 (f), 1345 (FF), 1180 (FF), 960 (F), 940 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ1,6 à 2,2 ppm (m) (aire 4 ; CH_2 du cyclobutane) ; δ2,42 ppm (s) (aire 6 ; deux méthyles) ; δ3,94 (s) et 3,96 ppm (s) (aire 4 ; CH_2 des CH_2OTs) ; δ 4,3 ppm (s) (aire 2 ; CH_2 du benzyle) ; δ 7,3-7,75 ppm (m) (aire 13, protons du phényle).

3/ Bis(iodométhyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane(6)

On chauffe à reflux pendant 48 h une solution de 16 g (0,03 mole) de bis(tosyloxyméthyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane dans 80 ml d'acétone anhydre contenant 18 g (0,12 mole) d'iodure de sodium. Le tosylate de sodium qui a précipité est essoré et lavé sur filtre à l'acétone. On distille le filtrat. L'huile résiduelle reprise par 100 ml d'éther, est lavée avec une solution de bisulfite de sodium, puis à l'eau et enfin séchée sur sulfate de sodium. On évapore l'éther. Tous les essais de cristallisation menés sur le résidu liquide ont été négatifs. On obtient 12,20 g (Rdt = 92%) de bis(iodométhyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane brut.

Analyse $C_{13}H_{16}OI_2$ (sur produit brut) :

Calc.%	C 35,29	H 3,62	I 57,46
Tr.	36,0	3,6	56,6

Spectre de RMN (CCl_4) : δ1,75-2,5 ppm (massif complexe) (aire 4 ; CH_2 du cyclobutane) ; δ 3,44 ppm (d) (aire 4 ; CH_2 des CH_2I) ; δ 3,80 ppm (q) (J 7 cps) (aire 1 ; proton cyclobutanique tertiaire) δ 4,32 ppm (s) (aire 2 ; CH_2 du benzyle) δ 7,23 ppm (s) (aire 5 ; protons du phényle).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 2925 (F), 1459 (F), 1422 (F), 1355 (F), 1232 (F), 1208 (f), 1187 (F), 1100 (F), 730 (F), 690 (F).

4/ Benzyloxy-5 spirohexane(7)

On chauffe à reflux pendant deux heures avec une forte agitation 50 g (0,11 mole) de bis(iodométhyl)-1,1 benzyloxy-3 cyclobutane(6), et 30 g de zinc dan 500 ml d'un mélange eau-alcool éthylique (30-70). Après refroidissement, on extrait deux fois la phase organique au chlorure de méthylène (500 ml). La solution est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium et le solvant évaporé.

La distillation de ce résidu donne 18 g (Rdt = 86%) de benzyloxy-5 spirohexane $Eb_3 = 112\text{-}113^0$.

Analyse $C_{13}H_{16}O$:

Calc.%	C 82,97	H 8,59	
Tr.	83,2	8,6	

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 2850 (FF), 1487 (f), 1445 (F), 1335 (F), 1210 (F), 900 (f), 734 (FF), 696 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,36 ppm (s) (aire 4 ; CH_2 du cyclopropane) ; δ 2,3 ppm (massif) (aire 4 ; CH_2 du cyclobutane) ; δ 4,18 ppm (q) (J 7 cps) (proton tertiaire) ; δ 4,32 pp (s) (aire 2 ; CH_2 du benzyle) ; δ 7,22 ppm (s) (5 protons du phényle).

5/ Spirohexanol-5 (8)

L'hydrogénolyse du benzyloxy-5 spirohexane a été faite sur charbon palladié à 5% à la pression atmosphérique et à la température de 20°. La nature du solvant et la pureté du produit ont une grande importance : dans l'alcool éthylique, l'hydrogénolyse se fait bien, mais la séparation de l'éthanol et du spirohexanol est assez difficile ; les essais d'hydrogénolyse dans l'éther et le toluène ont été négatifs ; l'acétate de méthyle a donné de bons résultats et une séparation facile.

Une solution de 17 g (0,09 mole) de benzyloxy-5 spirohexane dans 80 ml d'acétate de méthyle contenant 2 g de charbon palladié à 5% est agitée en atmosphère d'hydrogène jusqu'à arrêt de l'absorption (3 à 4h). On filtre ensuite le catalyseur et l'acétate de méthyle est distillé lentement sur une bonne colonne. Le résidu est alors rectifié sous vide. On sépare ainsi aisément le toluène de l'alcool. On obtient 7,5 g (Rdt = 83%) de spirohexanol-5. $Eb_{20} = 72°$.

Analyse $C_6H_{10}O$: Calc.% C 73,46 H 10,20
Tr. 73,9 10,5

(analyse effectuée sur un échantillon purifié deux fois par CPV, colonne réoplex, 3 m, 145°, débit d'hydrogène : 60 ml/mn).

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3615 (F), 3340 (F), 3070 (F), 2992 (FF), 2960 (FF 2920 (FF), 2845 (F), 1420 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,37 ppm (s) (aire 4 ; CH_2 du cyclopropane) ; δ 2,21 ppm (d) (J 7 cps) (aire 4 ; CH_2 du cyclobutane) δ 4,47 ppm (q) (J 7 cps) (aire 1 ; proton du cyclobutane en 1) ; δ 4,92 ppm (s) (aire 1, proton d'OH).

6/ Spirohexanone-5 (1)

Au complexe CrO_3/pyridine obtenu en ajoutant, selon (97), 6g (0,06 mole) d'anhydride chromique dans 60 ml de pyridine, on ajoute, à 20°, goutte à goutte en agitant, une solution de 1,9 g (0,019 mole) de spirohexanol-5 dans 20 ml de pyridine. On laisse reposer à la température ordinaire pendant 14 h, puis on chauffe 5 h à 40°. On refroidit et ajoute lentement 30 ml d'eau et on extrait deux fois avec 180 ml d'éther. La solution éthérée est lavée avec de l'acide chlorhydrique à 10% jusqu'à pH = 4 de la solution aqueuse, puis avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, et enfin à l'eau pure. On sèche sur sulfate de sodium et on distille lentement le solvant à la pression ordinaire avec une bonne colonne. Le résidu est distillé $Eb_{14} = 40-43°$, ou mieux, séparé en chromatographie de vapeur (colonne Réoplex, 3 m, 160°, débit 50 ml/mn). On obtient 1,3 g (Rdt = 69%) de spirohexanone-5.

Acide spiropentanecarboxylique (12)

Spectre IR (film) (cm^{-1}) bandes principales : 3400 (m), 3075 (f), 3000 (f), 2920 (f), 1687 (FF), 1415 (f), 1210 (F), 1135 (f).

Spectre de RMN (CCl_3) : δ 0,94 ppm (signal unique) (aire 4) ; δ 1,35 ppm (multiplet ABX) (aire 2) ; δ 1,90 ppm (multiplet ABX) (aire 1).

Analyse $C_6H_8O_2$: Calc. % C 64,28 H 7,14
Tr. 63,9 7,3

Spiropentanecarboxylate d'éthyle

On porte à reflux 4 heures dans 4 ml de benzène, 110 mg (1 mmole) d'acide spiropentanecarboxylique, 460 mg (10 mmoles) d'éthanol contenant 30 mg d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on reprend par 5 ml d'eau et la couche organique décantée est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et séchée. Les solvants sont distillés et le résidu chromatographié (CPV) sur colonne XF, 4 m, à 150°.

Le pic unique recueilli est le spiropentanecarboxylate d'éthyle identifié par comparaison avec les spectres IR et de RMN donnés par la littérature (21).

3/ Synthèse du tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22) par électrolyse de l'hémi-ester éthylique de l'acide cyclopropanedicarboxylique

Après de nombreux essais préliminaires pour améliorer le rendement de cette réaction effectuée par EBERSON (19), les meilleurs résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes : Les électrodes sont constituées d'une cathode de platine de 3 x 3 cm placée à l'intérieur d'un cadre de verre servant de support à une anode composée de 14 spires de platine. La distance entre les fils et la plaque varie entre 1,5 et 2 mm. La température du bain est maintenue à 20-22° par une circulation externe d'un fluide froid. L'intensité du courant peut varier de 0,5 à 2A sans modification notable du rendement. L'homogénéisation est assurée par un léger courant d'azote barbotant dans le bain.

On électrolyse une solution contenant 1 g de soude dissout dans 90 ml de méthanol, 35 g (0,22 mole) de l'hémi-ester de l'acide cyclopropanedicarboxylique (18) et 10 ml d'eau. On arrête l'électrolyse quand la solution devient neutre (vérification à la touche avec papier pH) (soit un temps voisin de 6 heures pour une intensité de 1,5A). Le méthanol est distillé sous vide partiel et le résidu repris par 10 ml d'eau et 100 ml d'éther. La solution éthérée est décantée, puis lavée à l'eau, séchée et distillée rapidement. La fraction passant entre 100 et 150° est recueillie et distillée une deuxième fois mais sur colonne à bande tournante. On sépare ainsi 2 g de cyclopropanedicarboxylate d'éthyle et 7,4 g (0,032 mole) de tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22) (Rdt max. 30%).

Tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22)

Eb_{15} = 116-118°.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3100 (ff), 1723 (FF), 1380 (m), 1292 (F), 1182 (F), 1032 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,56 et 1,12 ppm (2 multiplets symétriques) (aire 8) δ 1,2 ppm (t) (J=7 Hz) (aire 6) ; δ 4,09 ppm (q) (4H)

Spectre de masse : pic M^+ 226 ; pics principaux (> 25%) m/e : 197, 181, 168, 153, 125, 79.

Analyse $C_{12}H_{18}O_4$:		C	H
	Calc. %	63,71	7,96
	Tr.	63,3	7,7

4/ Synthèse du diméthylène-2,2 succinate d'éthyle (21) par électrolyse du mélange de l'hémi-ester de l'acide cyclopropanedicarboxylique et de l'hémi-ester de l'acide malonique.

On effectue selon les conditions décrites ci-dessus, l'électrolyse à 20-22° d'un mélange contenant 1 g de soude dans 100 ml de méthanol, 10 ml d'eau, 19 g (0,12 mole) d'acide carbéthoxy-1 cyclopropanecarboxylique (18) et 26 g (0,198 mole) de l'hémi-ester de l'acide malonique (19). On arrête l'électrolyse quand la solution devient neutre (vérification avec papier pH). Le méthanol est distillé sous pression réduite et le résidu est repris par 10 ml d'eau et 150 ml d'éther. La solution organique est décantée, lavée à l'eau, séchée et distillée rapidement. La fraction passant entre 100° et 150° est recueillie et distillée une deuxième fois sur une colonne à bande tournante. On recueille dans une première fraction (Eb_{15} = 100-103°) un mélange de succinate d'éthyle et de cyclopropanecarboxylate d'éthyle, dans une deuxième fraction (Eb_{15} = 106-112°) le diméthylène-2,2 succinate d'éthyle (21) à ≃ 85% de pureté et dans la troisième fraction (Eb_{15} = 112-118°) le tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22).

Une troisième distillation de chacun de ces deux esters est nécessaire pour les obtenir à 96-98% de pureté. Des échantillons analytiques sont obtenus par chromatographie (CPV) sur colonne SE 30, 4 m, à 200° (débit 70 ml/mn). On obtient dans l'ordre d'élution :

- le diméthylène-2,2 succinate d'éthyle (21) : temps de rétention 12 mn
- le tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22) : temps de rétention 18 mn (identifié par comparaison avec échantillon authentique).

Les produits bruts de sept électrolyses sont rassemblés et distillés dans les conditions décrites ci-dessus. Le rendement obtenu est de 18% pour le diméthylène-2,2 succinate d'éthyle, et de 8% pour le tétraméthylènesuccinate d'éthyle (rendement calculé par rapport à l'acide carbéthoxycyclopropanecarboxylique).

Diméthylène-2,2 succinate d'éthyle (21)

$Eb_{15} = 108^0$

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3020 (f), 1724 (FF), 1348 (m), 1335 (m), 1190 (F), 1142 (m), 1029 (m).

(CCl_4) (cm^{-1}) : 1724 (FF)

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,72 et 1,12 ppm (2 multiplets symétriques) (aire 4) δ 1,20 ppm (2 triplets décalés de 2 Hz) (aire 6) ; δ 2,42 ppm (s) (aire 4) ; δ 4,09 ppm (2 triplets décalés de 1 Hz) (4H).

Spectre de masse : pic M^+ 200 ; pics principaux (> 25%) : m/e 171, 155, 127, 99, 81.

Analyse $C_{10}H_{16}O_4$: Calc. % C 60,00 H 8,00
Tr. 59,8 7,9

5/ Bis (triméthylsiloxy)-4,5 spirohexène-4 (23)

Sous courant d'azote, on pulvérise avec un vibreur 16 g (0,7 at.g.) de sodium dans 400 ml de toluène à reflux. On arrête le chauffage et le reflux est maintenu en ajoutant lentement un mélange de 30 g (0,15 mole) de diméthylène-2,2 succinate d'éthyle (21) et 86 g (0,8 mole) de chlorure de triméthylsilyle. Le reflux est maintenu pendant 1 h 30 après la fin de l'addition. On filtre le chlorure de sodium sous azote après refroidissement et on distille le solvant, puis le produit sous pression réduite. On obtient alors 28 g (Rdt 73%) de bis (triméthylsiloxy)-4,5 spirohexène-4 (23)

$Eb_{0,01} = 44^0$.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3075 (f), 2960 (m), 1712 (FF), 1310 (FF), 1250 (FF), 1025 (F), 870 (FF), 840 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ – 0,03 ppm (s) (aire 9) ; δ + 0,03 ppm (s) (aire 9) ; δ 0,95 et 1,20 ppm (multiplet AA'BB') (aire 4) ; δ 2,27 ppm (m) (aire 2).

Spectre de masse : pic M^+ 256 (pic de base) ; pics principaux (> 25%) 147, 73.

6/ Hydroxy-5 spirohexanone-4 (13)

On chauffe à reflux pendant 1 h 30 28 g (0,11 mole) de bis (triméthylsiloxy)-4,5 spirohexène-4 (23) avec 40 ml d'acétone et 5 ml (0,28 mole) d'eau. L'acétone est ensuite distillée sous vide et le résidu repris par un peu d'éther est séché sur sulfate de sodium. On distille ensuite le solvant, puis le produit. On recueille 11 g (Rdt 91%) d'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13) ($Eb_{0,02} = 52\text{-}53^0$), composé trouvé identique (spectres IR, de RMN et de masse) au produit obtenu par action du carbonate de sodium en solution aqueuse sur la bromo-4 spirohexanone-5 (10) (voir p. 93).

7/ Acétoxy-5 spirohexanone-4 (24)

On chauffe pendant 3 mn à 60° une solution de 2,24 g (2.10^{-2} mole) d'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13) dans 30 ml de pyridine et 15 ml d'anhydride acétique. On abandonne 15 heures à température ordinaire, on étend par 150 ml d'éther. On ajoute alors, dans la solution fortement agitée, et refroidie à 0°, de l'acide chlorhydrique à 10% jusqu'à pH acide. La solution éthérée est décantée, lavée à l'eau (6 fois par 10 ml), séchée et distillée. On recueille 1,9 g (61%) d'acétoxy-5 spirohexanone-4 (24).

Eb_{20} = 105°.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3070 (ff), 1782 (FF), 1743 (FF), 1223 (FF), 1007 et 1040 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 1,10 et 1,30 ppm (2m ABCD) (aire 4) ; 2,00 ppm (s) (aire 3) ; δ 2,44 et δ 5,54 ppm (m ABX).

Spectre de masse : Pic M^+ 154 ; pics principaux (> 25%) m/e 112, 111 (pic de base), 83, 55, 43.

8/ Tentative d'hydrogénolyse de l'acétoxy-5 spirohexanone-4 (24) par le zinc et l'anhydride acétique.

On plonge dans un bain maintenu à 145° 0,150 g (1.10^{-3} mole) d'acétoxy-5 spirohexanone-4 (24) dans 5 ml d'anhydride acétique. Dès que la température interne atteint 145°, on introduit en une seule fois 1,8 g de Zn en poudre et le chauffage est maintenu 8 mn supplémentaires. Après refroidissement, la solution est filtrée, lavée à l'eau plusieurs fois, séchée et l'éther distillé à pression ordinaire. L'examen du résidu en IR ne révèle aucune bande carbonyle de la spirohexanone-4 attendue.

9/ Hydrogénolyse de l'acétoxy-5 spirohexanone-4 (24) avec le calcium dans l'ammoniac. Formation de l'éthyl-2 cyclobutanone (26)

Une solution de 300 mg (2.10^{-3} mole) de l'acétoxy-5 spirohexanone-4 (24) dans 15 ml d'éther est ajoutée en 10 mn à une solution de 400 mg de calcium dans 75 ml d'ammoniac distillé. L'agitation est poursuivie 5 mn supplémentaires. On ajoute ensuite du chlorure d'ammonium solide pour détruire l'excès d'amidure de calcium, puis une solution concentrée de NaCl. La phase aqueuse est extraite par 3 fois 10 ml d'éther, lavée et séchée sur sulfate de magnésium. Le mélange d'alcool et de cétone formé n'a pas été séparé par CPV et le produit brut est oxydé par le complexe CrO_3/Pyridine (voir détails de manipulation p.91).

Le produit unique séparé par chromatographie en phase vapeur est l'éthyl-2 cyclobutanone (26), identifié par comparaison avec les spectres IR et de RMN du produit authentique (24). La fragmentation en spectrométrie de masse est en accord avec la structure proposée. A côté du pic moléculaire M^+ 98 on relève deux fragments notoires : m/e 70 (M−28) (perte de $CH_2{=}CH_2$) et m/e 56 (pic cétène) caractéristiques des cyclobutanones.

DISPIRO [2.1.2.1] OCTANONE-4

1/ Tétrakis (tosyloxyméthyl)-2,2,4,4 cyclobutanone (37)

A une solution saturée de 23 g (0,12 mole) de tétrakis (hydroxyméthyl)-2, 2,4,4 cyclobutanone [préparée selon (99)], dans 150 ml de pyridine, maintenue à 0^0 et agitée, on ajoute lentement une solution saturée de 152,6 g (0,8 mole) de chlorure de tosyle dans la pyridine (300 ml). On laisse reposer 24 heures à température ordinaire ; on ajoute alors 100 ml de chloroforme, puis lentement, en maintenant la température interne à 0^0 par un refroidissement externe, une solution à 10% d'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 1. La phase organique est décantée, puis lavée sur une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau pure, enfin séchée sur sulfate de sodium. Après distillation du solvant sous vide partiel, on recristallise dans le mélange chloroforme-méthanol.

F = 130^0 (éther)

Spectre IR (KBr) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1769

Spectre de RMN ($CDCl_3$) : δ 2,47 ppm (s) (aire 12) ; δ 4,10 ppm (m) (aire 8) ; δ 7,60 ppm (m) (aire 16).

Analyse $C_{36}H_{38}O_{13}S_4$	Calc. %	C 53,59	H 4,59
	Tr.	53,6	4,4

2/ Tétrakis (iodométhyl)-2,2,4,4 cyclobutanone (39)

On chauffe à reflux pendant 36 heures, 49 g (0,061 mole) du cétotosylate (37) et 75 g (0,5 mole) de INa dans 1,6 l d'acétone. Après refroidissement, le tosylate de sodium formé est éliminé par filtration, et lavé à l'acétone. On distille ensuite le solvant sous pression réduite : la tétrakis (iodométhyl) cyclobutanone (39) cristallise. Le résidu solide est repris par 50 ml d'eau, 100 ml d'éther et une solution de thiosulfate de sodium à 2%, puis lavé à l'eau. La tétrakisiodométhyl cyclobutanone (39) solide très peu soluble dans l'éther, est recueillie par filtration, lavée à l'eau sur le filtre, puis à l'éther et recristallisée dans l'acétone. On obtient 30 g (Rdt 78%). F = 130^0.

Spectre IR (KBr) (cm^{-1}) : bandes principales 1767 (FF), 1411 (F), 1202 (m), 1191 (F), 1040 (F).

Spectre de RMN (pyridine) : δ 3,9 ppm (s) (aire 8) ; δ 2,4 ppm (s) (aire 2).

Spectre de masse : pic M -28 = 502 : Autres pics : 376, 375, 249.

Analyse $C_8H_{10}OI_4$:	Calc. %	C 15,24	H 1,58	I 80,63
	Tr.	15,5	1,65	80,0

3/ Réduction de la tétrakis (iodométhyl)-2,2,4,4 cyclobutanone (39) par le zinc. Synthèse de la dispiro [2.1.2.1] octanone-4.

On chauffe 3 heures à reflux avec agitation 20 g (34 mmoles) de tétrakis (iodométhyl) cyclobutanone (39) dans 180 ml d'acétone et 6 ml d'eau avec 9 g de Zn en poudre. Après refroidissement, la solution est filtrée, puis l'acétone distillée lentement. Le résidu est repris par 2 fois 30 ml de CH_2Cl_2 ; les solutions sont rassemblées, lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. On distille avec soin le chlorure de méthylène et le résidu est chromatographié (CPV) (colonne SE 30, 8 m, à 200°, débit 70 ml/mn). On recueille par ordre d'élution cinq produits principaux :

t = 15 mn : diméthyl-5,5 spirohexanone-4 (16%)

t = 20 mn : triméthyl-3,5,5 cyclopentène-2 one (10%)

t = 23 mn : dispiro [2.1.2.1] octanone-4 (16%)

t = 32 mn : méthyl-6 spiro [2.4] heptène-5 one-4 (37%)

t = 35 mn : diméthyl-3,5 phénol (21%)

Diméthyl-5,5 spirohexanone-4 (40) (Liquide à température ordinaire)

Spectre IR (film) (cm^{-1}) Bandes caractéristiques : 3080 (ff), 1772 (FF), 1340, 1040, 1009.

(CCl_4) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1775.

Spectre de RMN (CCl_4) : 2 multiplets symétriques culminant à δ 1,13 et 1,24 ppm (système AA'BB' des protons cyclopropaniques) (aire 4) ; 1 singulet à δ 1,24 ppm (aire 6) (gem-diméthyle) ; 1 singulet à δ 2,02 ppm (aire 2) (méthylène en β).

Spectre de masse : Pic M^+ 124 (pic de base) ; pics principaux (> 25%) 99, 82, 81, 68, 67.

Spectre UV : $\lambda^{isooctane}_{max\ nm}$ (ε) : 210 (990) ; 295 (43) ; 307 (47) ; 315 (47) ; 326 (32).

Triméthyl-3,5,5 cyclopentène-2 one (41) (Liquide à température ordinaire)

Spectre de RMN (CCl_4) : 1 singulet à δ 1,04 ppm (aire 6) (gem-diméthyle) ; 1 singulet à δ 2,09 ppm (aire 3) (méthyle en β) ; 1 singulet à δ 2,36 ppm (aire 2) (méthylène en β) ; 1 singulet à δ 5,77 ppm (aire 1) (proton en α).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3070 (ff), 1710 (FF), 1629 (f), 1131 (F), 850 (m).

(CCl_4) (cm^{-1}) : 3070, 1715, 1632.

Spectre de masse : pic M^+ 124 (35%) ; pics principaux (>25%) 109 (pic de base).

Dispiro [2.1.2.1] octanone-4 (42) (Liquide à température ordinaire)

Spectre de RMN (CCl_4) : 2 multiplets culminants à δ 1,10 et 1,32 ppm (aire 8) (système AA'BB' des protons cyclopropaniques) ; 2 multiplets à δ 2,41 ppm (aire 2) (méthylène en β).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : bandes principales 3078 (ff), 1765 (FF), 1330 (F), 1035 (F), 987 (F).

(CCl_4) (cm^{-1}) : 3080, 1775, 1335, 1040.

Spectre UV : $\lambda^{isooctane}_{max\ nm}$ (ε) : 213,5 (1198) et 283 (42), 288 (39) (i), 296,5 (29)(i).

Spectre de masse : pic M^+ 122 ; pics principaux (> 25%) 121, 96, 94, 81, 79, 77, 59.

Méthyl-6 spiro [2.4] heptène-5 one-4 (43) (Liquide à température ordinaire)

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques 3080 (ff), 1690 (FF), 1620 (F 1130 (F), 975 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : 2 multiplets symétriques culminants δ 0,84 et 1,13 ppm (système AA'BB' des protons cyclopropaniques) ; 1 multiplet très serré à δ 2,15 ppm (largeur mi-hauteur 3,5 Hz) (aire 3) (méthyle) ; 1 multiplet très serré centré à δ 2,62 ppm (largeur mi-hauteur 4 Hz) (aire 2) (méthylène en β) ; 1 multiplet très serré centré à δ 5,96 ppm (largeur mi-hauteur 4,5 Hz) (aire 1) (proton oléfinique).

Spectre de masse : Pic M^+ 122 (pic de base) ; 107 (6%), 79 (62%).

Diméthyl-3,5 phénol (44)

F = 67° (Litt. 68°)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : bandes principales 3620, 3350, 1690, 1620, 1320.

Spectre de RMN (CCl_4) : 1 singulet à δ 2,20 ppm (aire 6) (2 méthyles) ; 1 singulet à δ 2,60 ppm (aire 1) ; 1 multiplet serré à δ 4,50 ppm (aire 3).

Spectre de masse : Pic M^+ 122 (pic de base) ; 107 (60%).

DISPIRO [2.0.2.2] OCTANONE-7

1) Réaction de Wittig sur l'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13)

On chauffe à reflux 30 mn, sous azote, avec agitation, un mélange contenant (0,13 mole) de bromure de triphénylméthylphosphonium et 0,13 mole de t-amylate de sodium en solution benzénique dans 150 ml d'oxyde d'isopropyle. On refroidit

à -5^0 et on ajoute lentement en 30 mn (réaction exothermique) 10 g (0,09 mole) d'hydroxy-5 spirohexanone-4 (13) dissous dans 30 ml d'oxyde d'isopropyle. On laisse ensuite à température ordinaire pendant 15 heures, puis la solution est filtrée, puis reprise par 10 ml d'eau et neutralisée par HCl dilué (quelques gouttes). La phase organique est décantée et la phase aqueuse extraite avec 2 fois 40 ml d'éther. Les deux phases organiques sont réunies, lavées, séchées et les solvants distillés avec soin. On obtient 3,5 g (Rdt 35%) d'un mélange ($Eb_{0,01} = 23^0$) qui chromatographié (phase vapeur) (colonne SE 30, 16 m, t^0 inj. 170^0, four 160^0, débit 180 ml/mn) se montre composé de deux produits :

t = 32 mn méthylène-5 spirohexanol-4 (7%)

t = 35 mn méthylène-4 spirohexanol-5 (93%)

Méthylène-5 spirohexanol-4 (47) (Liquide à température ordinaire)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : (spectres dressés immédiatement après chromatographie) bandes caractéristiques $\nu_{c=c}$ 3540 (ν_{o-H} libre) ; 3400 (ν_{o-H} lié) ; 3060 (m), 1673 (m), 880 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,00 à 1,1 ppm (multiplet complexe) (aire 4) (protons cyclopropaniques) ; δ 1,5 ppm (s) (aire 1) ; δ 2,5 ppm (multiplet) (aire 2) (méthylène) ; δ 4,45 ppm (m) (aire 1) ; δ 4,76 et 5,12 ppm (2 multiplets symétriques) (aire 2) (méthylène de $>C = >CH_2$).

Spectre de masse : Principaux pics (> 25%) 109 (M-1) ; 95 (pic de base) ; 91, 81, 79, 67.

Méthylène-4 spirohexanol-5 (43) (Liquide à température ordinaire)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : (spectre dressé immédiatement après isolement par CPV), bandes caractéristiques : 3590 (f), 3400 (f), 3080 (m), 1670 (F), 1030 (FF), 1040 (F), 1010 (F), 865 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,69 ppm (pic unique) (aire 4) (protons cyclopropaniques ; δ 3,4 à 4,00 ppm (s) (H de —OH étalé) ; δ 4,39 ppm (m) (aire 1) ; δ 4,77 ppm (m) (aire 2).

Spectre de masse : pic M^+ 110 ; pics principaux (>25%) 109, 95 (pic de base), 91, 81, 79, 67, 63.

2/ Réaction de Simmons-Smith sur le méthylène-4 spirohexanol-5. Synthèse du dispiro[2.0.2.2]octanol-7 (49)

Préparation du couple Zn/Cu selon LEGOFF (98)

Dans un erlen de 250 ml muni d'un agitateur magnétique, on dissout à chaud 0,4 g d'acétate cuivrique monohydrate [$Cu(CH_3COO)_2, H_2O$] dans 10 ml d'acide acétique. Dans cette solution chaude et agitée, on ajoute 6,5 g

de Zn en poudre (0,1 at. gr.) ; au bout de 30 à 60 sec, la solution verte est décolorée et du cuivre métallique rouge est déposé sur le zinc. On arrête l'agitation, on laisse décanter le couple zinc/cuivre et on transverse rapidement la solution surnageante, qu'on recouvre aussitôt de 10 ml d'acide acétique. Après une nouvelle agitation, l'acide acétique est décanté et remplacé de la même façon avec 3 fois 10 ml d'éther anhydre, puis recouvert finalement de 20 ml d'éther.

Action du couple Zn/Cu sur l'oléfine.

On introduit quelques gouttes d'iodure de méthylène sur le réactif et lorsque l'éther commence à refluer, on verse goutte à goutte lentement les 15 g (0,055 mole) restant, en maintenant un léger reflux. On laisse ensuite 2 heures au repos puis on introduit le méthylène-4 spirohexanol-5 (48). On maintient le reflux 48 heures. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans 10 g d'eau glacée et l'agitation est maintenue 2 heures. L'hydroxyde de zinc floculant est filtré et lavé à l'éther. La solution éthérée est lavée avec une solution à 1% de thiosulfate, puis à l'eau (2 fois), séchée et l'éther distillé lentement. Le produit brut est distillé.

Dispiro [2.0.2.2] octanol-7 (Liquide à température ordinaire)

$Eb_{0,01} = 36^0$ (Rdt 32%) (400 mg).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3320 (F), 3060 (m), 1420 (m), 1090 (F), 1010 (f), 1000 (f).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ 0,17 à 1,20 ppm (multiplet complexe) (aire 8) ; δ 1,15 ppm (s) (aire 1) ; δ 2,29 ppm (multiplet symétrique) (aire 2) (système AMX δ 4,34 ppm (t) (J = 6Hz) (aire 1) (système AMX).

Spectre de masse : Pic M^+ 124 ; pics principaux (>25%) 123, 109, 96 (pic de base), 95, 91, 82, 80, 79, 77.

3/ Oxydation de Sarrett de la dispiro [2.0.2.2] octanol-7 (49). Synthèse de la dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (46)

Au complexe obtenu par dissolution de 3,1 g de CrO_3 dans 30 ml de pyridine, on ajoute 200 mg de dispiro [2.0.2.2] octanol-7 (49) dissous dans 2 ml de pyridine. Après un repos de 10 heures, on chauffe 4 heures à 40°, puis on verse l'ensemble sur 10 ml de glace pilée.

L'extraction de la cétone est identique à celle décrite p.94 pour la spirohexanone-5 (1). On recueille dans ces conditions un résidu qui chromatographié (CPV) (pic unique) donne 70 mg de dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (46) (colonne XF 1150, Four 160°, débit 60 ml/mn, rétention 10 mn).

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : bandes principales : 3070 (f), 3000 (m), 2960 (f), 2920 (f), 1775 (F), 1330 (F), 1180 (m), 1045 (F), 1005 (f), 980 (m).

$\nu_{c=o}^{CCl_4}$: 1774 cm^{-1}

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ O à 1,3 ppm (m) (aire 8) (protons cyclopropaniques) ; δ 3,1 ppm (aire 2) (protons cyclobutaniques).

Spectre de masse : pic M^+ 122 ; pics principaux (> 25%) 121, 107, 79 (pic de base) 77, 66.

4/ Bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.O.2.2] octène-7 (50)

Sous courant d'azote, on pulvérise avec un vibreur 11,5 g (O,5 at. gr.) de sodium dans 500 ml de toluène à reflux. On arrête le chauffage et un léger reflux est maintenu en ajoutant lentement un mélange contenant 78 g (O,72 mole) de chlorure de triméthylsilyle et 23 g (O,1 mole) de tétraméthylène-2,2,3,3 succinate d'éthyle (22). On porte à reflux 1 heure après la fin de l'addition. Après refroidissement, le chlorure de sodium formé est filtré sous azote et le toluène puis le produit distillé sous pression réduite. On obtient ainsi 20 g (Rdt 71%) du bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.O.2.2] octène-7. (50)

$Eb_{0,03}$ = 56-58°

Eb_{20} = 122-123°

Spectre IR (CCl_4) : bandes principales : 3080 (m), 2985 (F), 1705 (F), [illegible] 1255 (f), 1105 (F), 845 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ O,O3 ppm (s) (aire 18) ; δ O,7O ppm (signal unique) (aire 8) (protons cyclopropaniques).

Spectre de masse : pic M^+ 282 ; pics principaux (>25%) 267, 147.

5/ Triméthylsiloxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (51)

On agite 3 heures à 20°, sous courant d'azote, 9 g (32 mmoles) de bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.O.2.2] octène-7 (50) et O,6 ml (33 mmoles) d'eau dans 10 ml d'acétone. La solution est ensuite séchée sur sulfate de sodium et distillée. On obtient 4,7 g (Rdt 72%) de triméthylsiloxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (51)

Eb_{20} = 110-112°

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : 3070 (f), 1780 (FF), 1250 (F), 1030 (F), 1010 (m), 880 (F), 840 (FF).

Spectre de RMN (TMS ref. externe) : δ O,O8 ppm (s) (aire 9) ; δ O,O8 à 1,35 (m) (aire 8) (protons cyclopropaniques) ; δ 4,75 ppm (1H).

Spectre de masse : pic M^+ 210 ; pics principaux (>25%) 182, 167, 75, 73.

6/ Hydroxy-8 dispiro[2.O.2.2]octanone-7 (15)

On chauffe 2 heures à 80° sous azote, 20 g (O,O7 mole) de bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.O.2.2]octène-7 (50) et 2,9 ml (O,16 moles) d'eau dans 50 ml d'acétone. On sèche ensuite sur sulfate de sodium et on distille. On obtient 9 g (Rdt 93%) d'hydroxy-8 dispiro[2.O.2.2]octanone-7 (15) qui doivent être conservés sous gaz inerte.

$Eb_{0,01}$ = 80°. F = 60-61°.

Spectre IR (KBr) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : ν_{O-H} 3300 ; ν_{C-H} 3076 ; $\nu_{C=O}$ 1780 (FF). Autres bandes : 1422 (f), 1372 (f), 1325 (f), 1217 (f), 1208 (f), 1172 (f), 1102 (F), 1035 (m), 1021 (m), 1010 (m), 1000 (m), 938 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ O,OO à 1,71 ppm (multiplet) (aire 8) (protons cyclopropaniques) ; δ 4,68 ppm (s) (aire 1) ; δ 4,80 ppm (s) (aire 1).

Spectre de masse : pic $M^+ - 1$: 137 ; pics principaux (> 25%) 123 (pic de base), 109, 95, 81, 67, 53.

Analyse $C_8H_{10}O_2$:		C	H
	Calc. %	69,56	7,25
	Tr.	69,4	7,O

7/ Dioxa-8,11 trispiro[2.O.2.O.4.1]dodécanol-12 (52)

1,38 g (O,O1 mole) d'hydroxy-8 dispiro [2.O.2.2]octanone-7 (15) en solution dans 20 ml de benzène anhydre, sont chauffés 6 heures à reflux en présence de O,8 g (O,O13 mole) d'éthylèneglycol et 50 mg d'acide paratoluènesulfonique, l'eau formée étant éliminée par l'intermédiaire d'un Dean-Stark.

La solution benzénique est lavée avec une solution à 5% de bicarbonate, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et le benzène est distillé. Le produit obtenu est recristallisé dans le mélange éther - éther de pétrole (50 - 50). On obtient ainsi 1,3 g (Rdt 72%) de dioxa-8,11 trispiro[2.O.2.O.4.1] dodécanol-12 (52). F = 88° (éther).

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3560 (f), 3070 (f), 1400 (F), 1280 (FF), 1125 (FF), 990 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ O,13 à 1,53 ppm (multiplet complexe) (aire 8) (protons cyclopropaniques) ; δ 1,83 ppm (pic large) (aire 1) (proton alcool) ; δ 3,7 à 3,98 ppm (m) (aire 4) ; δ 4,13 ppm (s) (aire 1).

Spectre de masse : pic M^+ 182 ; pics principaux : 167, 153, 139, 138, 137, 125, 111, 95, 86 (pic de base), 71, 81.

8/ Dioxa-8,11 tosyloxy-12 trispiro [2.O.2.O.4.1] octane (53)

A 550 mg (3 mmoles) de dioxa-8,11 trispiro [2.O.2.O.4.1] octanol-8 (52) dans 5 ml de pyridine maintenue à O^0, on ajoute lentement en agitant 1,2 g (6 mmoles) de chlorure de tosyle dans 5 ml de pyridine, on laisse ensuite repos 24 heures à température ordinaire. On hydrolyse lentement à -5^0. Le résid est ensuite repris par 40 ml de chloroforme, lavé à l'eau, et la pyridine distil sous pression réduite. Le produit brut est recristallisé dans le mélange chlor forme - éther de pétrole (1/3 - 2/3).

On obtient 0,9 g (Rdt 93%) de dioxa-8,11 tosyloxy-12 trispiro [2.O.2.O.4 octène (53). $F = 85^0$.

Spectre IR ($CDCl_3$) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3070 (f), 1590 (f), 1340 (FF), 1270 (F), 1280 (F), 1265 (FF).

Spectre de RMN ($CDCl_3$) (TMS ref. externe) : δ 0,00 à 1,10 ppm (m) (aire 8) (protons cyclopropaniques) ; δ 2,43 ppm (s) (aire (méthyle de tosyle); δ 3,83 ppm (q) (aire 4) ; δ 4,98 ppm (s) (aire 1) ; δ 7,2 à 7,9 ppm (2 multiplets sym triques) (aire 4).

Spectre de masse : Pas de pic moléculaire ; 181 (pic de base), 164, 155, 137, 91, 81.

9/ Hydrogénolyse du dioxa-8,11 tosyloxy-12 trispiro [2.O.2.O.4.1] octa (53)

A une solution de 10 mmoles (0,38 g) de $LiAlH_4$ dans 10 ml de THF frai ment distillé, on ajoute lentement 0,8 g (2,4 mole) de dioxa-8,11 tosyloxy-12 trispiro [2.O.2.O.4.1] octane (53) et on porte à reflux 13 heures. On refroidi à O^0 et on ajoute lentement 20 ml d'éther humide puis 1 ml d'eau dans 5 ml de dioxanne. Le précipité est filtré et les solvants sont distillés sous pression réduite.

Au produit brut ainsi obtenu sont ajoutés 20 ml d'acétone et à O^0, 2,5 m d'HCl à 25%. On laisse 7 heures, à température ordinaire puis la solution est neutralisée avec une solution de bicarbonate. Une partie de l'acétone est dis- tillée à pression ordinaire et le résidu repris par 3 fois 20 ml de CH_2Cl_2. L solution organique est décantée, lavée, séchée et les solvants distillés. Le spectre IR présente une bande carbonyle à 1720 cm^{-1}, mais aucune bande $\sqrt{}$ c vers 1780 cm^{-1}.

La dispiro [2,O.2.2] octanone-7 (46) attendue ne s'est pas formée. La faible quantité de produit de départ utilisé n'a pas permis l'identification du composé de réarrangement.

10/ Obtention de la dispiro [2.O 2 2] octanone-7 (46) par hydro- génolyse de l'hydroxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (15).

Nous avons appliqué la réaction d'hydrogénolyse de l'hydroxy-2 cyclode canone (35) à l'hydroxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanone-7 (15). Dans un tricol d 250 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un refrigér

et d'un thermomètre, on verse 1,6 g (0,023 mole) de zinc en poudre, 4 ml d'acide acétique glacial et 1,38 g (0,01 mole) d'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (15). Le mélange est rapidement agité et 3,6 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés goutte à goutte pendant une période de 5 à 10 mn. La température est maintenue pendant l'addition à 70°. On maintient l'agitation pendant 1 heure 30 à la même température, en ajoutant au bout de 30 mn, puis au bout d'1 heure (après la première addition) 3,6 ml d'HCl concentré.

On refroidit alors à 0°, puis la phase liquide est filtrée, diluée avec 28 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium et extraite 4 fois avec 10 ml d'éther.

La phase éthérée est décantée, lavée 3 fois avec une solution de bicarbonate de sodium, à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. On distille l'éther sous pression ordinaire. Le produit brut est chromatographié (colonne XF 1150 four 160°, débit 60 ml/mn). On recueille par ordre d'élution les pics principaux :

t = 10 mn : dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (110 mg) identifié par comparaison (IR - RMN) avec un échantillon authentique obtenu par réaction de SIMMONS sur la dispiro [2.0.2.2] octanol-7 (voir p. 102).

t = 22 mn : composé non identifié ($\nu^{CCl_4}_{C=O}$ 1737 cm^{-1} X15 µl)

t = 52 mn : acétoxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (30 µl) ; composé aussi obtenu (voir p. 108) en traitant l'hydroxy-8 dispiro[2.0.2.2] octanone-7 par le mélange DMSO/A[illegible] avec une trace de pyridine.

Acétoxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (54)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3070 (f), 1787 (FF), 1745 (FF), 1365 (m), 1210 (FF), 1030 (F), 980 (m).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,2 à 1,6 ppm (multiplet complexe) (aire 8) ; δ 2,10 ppm (s) (aire 3) ; δ 5,57 ppm (s) (aire 1).

Spectre de masse : Pas de pic moléculaire, mais pic M - 42 et M - 43 (m/e 138 et 137), caractéristiques des acétates. Autres pics : (> 25%) 121, 119, 117 (pic de base).

TRISPIRO [2.0 2.0.2.1] DECANONE (55)

1°) Méthylène-7 dispiro [2.0.2.2] octanol-8 (56)

On chauffe 30 mn à reflux, sous azote avec agitation 16,4 g (46 mmoles) de bromure de triphénylméthylphosphonium et 21 ml (42 mmoles) de t-amylate de

sodium en solution benzénique, dans 15 ml d'oxyde d'isopropyle. On refroidit à O° et on ajoute lentement 2,4 g(17 mmoles)d'hydroxy-8 dispiro [2.O.2.2] octanon Après l'addition totale du cétol, on porte à reflux 18 heures. Après refroidisse ment, l'oxyde de triphénylphosphine précipité est éliminé, la solution organ que lavée à l'eau, séchée et les solvants distillés à pression ordinaire. Le ré du est distillé et on obtient 1,6 g (Rdt 70%) de méthylène-7 dispiro [2.O.2.2]octa nol-8 (56). $Eb_{0,01} = 55°$.

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3320 (FF), 3063 (F), 1678 1070 (FF), 1015 (m), 1000 (F), 872 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ = O,17 à 1,6 ppm (multiplet très complexe) (aire 8) (protons cyclopropaniques) ; δ 2,12 (s) (aire 1) (deux doublets symétriques minants à δ 4,53 et 4,92 ppm (aire 2) (protons o finiques) ; δ 4,61 (f) (J = 2Hz).

2°) Trispiro [2.O.2.O.2.1] décanol-1O (57)

Au couple Zn/ Cu préparé (voir p. 101) en utilisant 5 g de Zn, O,2 g d'acétate de Cu et 18,7 g (O,O7 mole) d'iodure de méthylène, on ajoute 1,2 g (9 mmoles de méthylène-8 dispiro [2.O.2.2] octanol-7 (56) dans 1O ml d'éther anhydre et on porte au reflux avec agitation pendant 48 heures. Après refroidissement à O°, o verse rapidement l'ensemble sur 1O g de glace pilée. La solution éthérée est filtrée, lavée avec une solution d'hyposulfite à 2% puis avec de l'eau, décantée, séchée ensuite sur sulfate de magnésium, puis distillée sur un bain à 6O°. Le résidu est chromatographié (colonne UCON POLAR, 3 m, à 19O°, débit 7O ml/m Le chromatogramme présente un seul pic (rétention 18 mn) qui correspond au tris piro [2.O.2.O.2.1] décanol-1O (57) (recueilli par CPV 68O mg, soit un rendeme de 5O%). F = 72° (éther).

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : Bandes principales : 335O, 3O5O, 2982, 145O, 1O8O 1OO2, 958, 92O, 87O.

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ = O,28 à 1,5 ppm (m) (aire 12) ; δ 1,83 ppm (s) (aire 1) ; δ 4,18 ppm (s) (aire 1)

Spectre de masse : Pic M^+ 15O : pics principaux (>25%) 135, 122, 121, 117, 1O7 (pic de base), 1O5, 94, 93, 91, 79, 78, 77, 65

Trispiro [2.O.2.O.2.1] décanone-1O (55)

Au complexe CrO_3/pyridine, préparé (voir p.91) en utilisant 3 g de CrO_3 et 3O ml de pyridine, on ajoute 22O mg (1,5 mmole) de cyclobutanol trispiranique (57) dans 3 ml de pyridine. On laisse 2O heures à température ordinaire, puis on chauffe 4 heures à 4O°. Après extraction à l'éther (voir détails p. 91) et distillation des solvants, le résidu est chromatographié sur colonne UCON POLA 3 m, four à 17O°, débit 7O ml/mn . On recueille un produit unique (d'après chr matogramme) la trispiro [2.O.2.O.2.1] décanone-1O (55). F = 69-71°

Spectre IR (CCl_4)(cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3072 (m), 3060 (m), 2990 (m), 1763 (FF), 1021 (F), 1000 (m), 962 (F).

Spectre de RMN (CCl_4)(TMS ref. externe) : 1 singulet à δ 0,35 ppm (aire 4) deux multiplets symétriques (AA'BB') centrés à δ 0,73 et 1,18 ppm (aire 8).

Spectre UV : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ nm (ε) : 209,5 (1125), 278-298 (56), 296 (30)(i).

DISPIRO[2.0.2.2]OCTANEDIONE-7,8 (58)

1°) Synthèse de l'acétoxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 par le mélange AC_2O/ DMSO avec une trace de bicarbonate de sodium.

On introduit, à l'abri de la lumière 1,9 g (14 mmoles) d'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (15) dans un mélange comprenant 60 ml de DMSO, 40 ml d'anhydride acétique fraîchement distillé et 50 mg de $NaHCO_3$. Après agitation à température ambiante pendant 24 heures, le contenu est versé par 30 ml de glace pilée. La solution aqueuse est extraite par 3 fois 60 ml d'éther et la solution organique décantée est lavée avec trois fractions de 5 ml de bicarbonate de sodium et 10 fois avec 10 ml d'eau.

La phase organique est séchée et les solvants distillés sous pression réduite. Le résidu distillé (Eb_{15} = 132°) est identifié (voir p. 106) (masse, IR, RMN) avec un échantillon authentique comme étant l'acétoxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (54) Rdt 75%. On n'observe pas de formation de dispiro [2.0.2.2] cyclobutanedione-7,8 (58).

2°) Synthèse de la dispiro [2.0.2.2] octanedione-7,8 (58) par oxydation de l'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (15) avec le mélange DMSO/AC_2O (et trace d'acide acétique).

On introduit à l'abri de la lumière et sous azote 1,9 g (14 mmoles) d'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (15) dans un mélange de 60 ml de DMSO, 40 ml d'anhydride acétique et 40 mg d'acide acétique. Après agitation à température ambiante pendant 24 heures, le contenu est versé sur 30 ml de glace pilée. La solution aqueuse est extraite par trois fois 60 ml d'éther, et la solution organique décantée est lavée avec 3 fractions de 5 ml de bicarbonate de sodium et 10 fois 10 ml d'eau, ces opérations étant menées le plus rapidement possible. La phase organique est séchée et distillée sous pression réduite (20 mm) la température du bain ne dépassant pas 75°. Le résidu est repris par 10 ml d'éther, 3 ml de pentane et refroidi une nuit à -20°C. On obtient 1 g (Rdt 52%) de dispiro [2.0.2.2] cyclobutanedione-7,8 (58) recristallisée dans l'éther. F = 75°.

Spectre IR (CCl_4)(cm^{-1}) : bandes principales ; 3080 (ff), 2960 (m), 1818 (F), 1795 (FF), 1768 (FF), 1737 (F), 1420 (m), 1387 (m), 1242 (m), 1172 (m), 1037 (F), 1018 (F 1010 (FF), 925 (F), 860 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) : 2 multiplets symétriques centrés à δ 1,00 et 1,50 ppm (8 H).

Spectre UV : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ nm (ε) : 470 (45), 439 (12).

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 136 (22%), 108 (61%), 80 (70%), 79 (100 77 (56%).

Cyclobutanedione-1,2

A une solution de 39 g (0,17 mole) de bis (triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène (61) préparé selon (18) en solution dans 150 ml de CCl_4 refroidie à -30^0, on ajoute lentement, à l'abri de la lumière, 13,5 g (0,17 mole) de brome en solution dans 100 ml de CCl_4.

Les spectres IR et RMN dressés simultanément après la fin de l'addition du brome montrent que le bis (triméthylsiloxy)-1,2 dibromo-1,2 cyclobutane est converti en bromo-2 triméthylsiloxy-2 cyclobutanone (62)

Spectre IR (CCl_4)(cm^{-1}) $\nu_{C=O}$ 1804

Spectre de RMN (CCl_4)(cm^{-1})(TMS ref. externe) : un multiplet à δ 2,65 ppm (aire 4) (système ABCD des méthylènes cyclobutaniques) ; un singulet à δ 0,60 ppm (aire 9) (3 méthyles).

La formation subséquente de la cyclobutanedione (63) est observée en spectrographie IR par l'apparition et le développement d'un second carbonyle et le faible déplacement du premier. La conversion totale est obtenue au bout de 4 heures à 30^0.

A la fin de l'addition, le tétrachlorure de carbone, puis le bromure de triméthylsilyle formé par élimination sont distillés sous pression réduite (20 mm de mercure). On arrête la distillation lorsque les premiers cristaux jaunes de la dione se subliment au sommet du ballon. Le chauffage sous azote du résidu est poursuivi 15 mn à 50^0 puis l'on cristallise dans le mélange éther/éther de pétrole (60/40). Des échantillons analytiques peuvent être obtenus par sublimation. On obtient 10,1 g (Rdt 71%) de cyclobutanedione-1,2 (63). F = 65^0.

Spectre IR (CCl_4)(cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 1810, 1778, 1415, 1400.

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 2,98 ppm (s).

Spectre UV : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ nm (ε) : 407 (4), 423 (8), 436 (10,5), 453 (19), 463 (17) 489 (42), 500,5 (28).

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 84 et deux pics principaux m/e 56,025 (calculé pour $(CH_2)_2CO$: 56,026) (100%) ; m/e 42 (pic cétène) (79%).

Acide hydroxy-1 cyclopropanecarboxylique (65)

Dans deux tubes à essai identiques sont introduits 40 mg de cyclobutanedione-1,2 (63), puis dans le premier 400 µl d'eau et dans le deuxième 400 µl d'eau lourde. Un spectre de RMN dressé aussitôt montre un système A_2B_2 des protons cyclobutaniques de l'hydrate centré à δ 3,09 ppm et un singulet à δ 2,44 ppm (TMS ref. externe) (cyclobutanedione-1,2).

Un spectre de RMN de chaque échantillon dressé après 2 jours montre un système AA'BB' symétrique unique, centré à δ 1,74 ppm, caractéristique de l'acide hydroxy-1 cyclopropanecarboxylique (65). L'aire comparée de ce système dans les deux échantillons est identique.

L'eau de chaque échantillon est éliminée sous vide poussé à température ordinaire et les spectres de masse sont identiques.

Pic M^+ 102, autres pics (> 25%) 78 (pic de base) 58, 57, 56.
F = 108° (litt F = 106-107°).

3°) Synthèse de la dispiro[2.0.2.2]octanedione-7,8 (58) par bromation oxydante du bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.0.2.2] octène-7 (52)

A une solution de 5,64 g (20 mmoles) de bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.0.2.2] octène-7 (50) dans 300 ml de tétrachlorure de carbone, refroidie à − 45°, on ajoute lentement une solution de 3,20 g (20 moles) de brome dans 100 ml de CCl_4. Le solvant, puis le bromure de triméthylsilane sont distillés à pression réduite (température du bain 70-80°). On obtient par recristallisation du produit brut dans l'éther de pétrole 1,95 g (72%) de bis (triméthylsiloxy)-7,8 dispiro [2.0.2.2] octène-7 (50) dont les spectres (IR, RMN, masse) sont identiques au composé obtenu par oxydation de l'acyloine dispiranique par le mélange AC_2O/DMSO (voir p. 108).

TRISPIRO [2.0.2.0.2.1] DECANE (70) (voir obtention p.70)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : bandes principales : 3080 (FF), 3000 (FF), 2950, 1453 (FF), 1410 (FF), 1370, 1235, 1185, 1035, 1000 (FF), 925.

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : protons cyclopropaniques : un singulet à δ 0,05 ppm (aire 4) et un système AA'BB' centré à δ 0,13 ppm (aire 8) ; protons du méthylène cyclobutanique : un multiplet complexe étalé de δ 1,06 à 1,62 ppm (aire 2).

Spectre de masse : pic M^+ 134 : autres pics : 133, 117, 101, 105, 93, 92, 91 (p de base), 79, 78, 77, 65.

DISPIRO [2.1.2.1] OCTANE (69)

1°) Action de l'iodure de méthyle et du magnésium réagissant "in situ" su la spirohexanone-5 (1). Obtention du méthylène-5 spirohexane.

Selon une réaction générale décrite par ZUBIANI (49), on ajoute lenteme en 1 heure 1 g (0,01 mole) de spirohexanone-5 (1) et 2,8 g (0,01 mole) d'iodure d méthyle dissous dans 50 ml d'éther anhydre à 0,28 g (0,01 at.gr.) de magnésiu recouvert par 10 ml d'éther.

On porte ensuite au reflux pendant 6 heures et après refroidissement l'ensemble est versé sur 10 g de glace pilée. La solution éthérée est décantée, lavée avec une solution d'hyposulfite à 1%, puis à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. L'éther est distillée lentement à pression ordinaire et le résidu chrom tographié sur colonne Carbowax 4 m, à 100°, débit 50 ml/nm. On recueille par ordre d'élution 3 produits :

- 6 mn : méthylène-5 spirohexane (75) (34%)
- 8 mn : composé que nous n'avons pu identifier (26%)
- 16 mn : hydroxy-5 méthyl-5 spirohexane (76) (40%)

Méthylène-5 spirohexane (75)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) bandes caractéristiques : 3080 (m), 2995 (FF), 1685 (m), 1390 (m), 870 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ 0,48 ppm (s) (aire 4) (protons cyclopropaniques ; δ 2,78 ppm (s) (aire 4) (protons des méthylènes du cyclobutane) ; δ 4,78 ppm (q) (J = 2Hz) (aire 2) (Protons de $>C=CH_2$).

Spectre de masse : M^+ 94 ; 79 (pic de base)

Hydroxy-5 méthyl-5 spirohexane (76)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3085 (f), 3360 (large), 1260 (m), 1065 (f).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,40 ppm (s) (aire 4) (Protons cyclopropaniques) ; δ 1,46 ppm (s) (aire 3) (Protons du méthyle) ; δ 1,70 à δ 2,60 ppm (multiplet complexe) (aire 5).

Spectre de masse : pic M^+ 112 ; autres pics (>25%) 111, 97, 79, 70, 69 (pic de base), 55.

2°) Synthèse de la dispiro [2.1.2.1] octane (69) par réaction de SIMMONS sur le méthylène-5 spirohexane (75)

La réaction de SIMMONS est conduite selon (50). Un mélange de zinc en poudre (1,7 g : 26 mmoles) et de chlorure cuivreux (0,26 g ; 3 mmoles) dans 10 ml d'éther sulfurique est agité et chauffé à reflux de l'éther pendant 30 mn. On ajoute ensuite 100 mg (1 mmole) de méthylène-5 spirohexane (75) dans 5 ml d'éther puis 3,5 g (0,013 mole) d'iodure de méthylène dans 5 ml d'éther et le reflux est maintenu pendant 24 heures. L'extraction du produit est menée selon la technique habituelle (voir p.102). Le résidu est chromatographie (colonne Carbowax, 4 m, à 80°, temps de rétention 15 mn).

Dispiro [2.1.2.1] octane (69)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3080 (m), 2990, 1040, 1007, 930.

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,45 ppm (s) (8 H) (protons cyclopropaniques) ; δ 2,11 ppm (s) (4 H) (protons cyclobutaniques).

Spectre de masse : Pic M^+ 108, 107, 93, 79 (pic de base).

[4] ROTANE (71)

1°) Méthylène-10 trispiro [2.0.2.0.2.1] décane (77)

La réaction de WITTIG est effectuée selon (32). On utilise un gros excès de phosphorane (2,85 mmoles) pour 120 mg (0,75 mmole) de dispiro [2.0.2.0.2.1] décanone-10 (55). Le temps de réaction est de 40 heures et le solvant utilisé est le benzène. Le résidu est chromatographié (phase vapeur) sur colonne Ucon Polar, 3 m, à 150°, débit 50 ml/mn. Le pic unique recueilli (rétention 14 mn) est le méthylène-10 trispiro [2.0.2.0.2.1] décane (77). F = 49-51°.

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3062 (F), 2985 (FF), 1652 (m), 1252 (m), 1002 (F), 995 (FF), 925 (F), 860 (F), 835 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ 0,14 ppm (s) (aire 4) ; δ 0,58 et 0,68 ppm (2 multiplets symétriques A_2B_2) (aire 8) (protons cyclopropaniques) ; δ 4,16 ppm (s) (aire 2).

2°) Réaction de SIMMONS sur le méthylène-10 trispiro [2.0.2.0.2.1] décane. Synthèse du tétracyclopropylidène ou [4] rotane (71)

Le couple zinc-cuivre de la réaction de SIMMONS est préparée selon la méthode générale décrite p.101 en utilisant 0,2 g d'acétate de cuivre et 5 g de Zn.

Au couple zinc-cuivre ainsi préparé et recouvert de 5m d'éther on ajoute lentement au reflux de l'éther 14 g (0,052 mole) d'iodure de méthyle, dans 10 ml d'éther puis 50 mg (0,34 mmoles) de méthylène-10 trispiro [2.0.2.0.2.1] décane (77) et l'ensemble est maintenu au reflux de l'éther pendant 34 heures. Après refroidissement, on verse l'ensemble sur 20 ml de glace pilée. La solution éthérée est décantée, lavée avec une solution d'hyposulfite à 1%, puis à l'eau, séchée et l'éther distillé à pression ordinaire. Le résidu est chromatographié (phase vapeur) sur colonne Ucon Polar, 3 m, à 150°. On obtient par ordre d'élution :

- 14 mn : le méthylène-10 trispiro [2.0.2.0.2.1] décane de départ (77) (15%) identifié par son spectre IR et son temps de rétention identique dans les mêmes conditions (15%).
- 18 mn : le tétracyclopropylidène ou [4] rotane (71) (85%)

Tétracyclopropylidène ou [4] rotane (71)

F = 76-78°

Spectre IR (KBr) (cm^{-1}) (TMS ref. externe) : 3056 (FF), 2980 (FF), 1002 (FF), 990 (F), 923 (F), 880 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,13 ppm (singulet unique)

Spectre UV (cyclohexane) : Contrairement au [5] rotane, la structure fine réduit à un léger maximum à 270,5 nm (34) et un point d'inflexion à 281 nm (25).

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 160 (45%) : autres pics (> 20%) 145 (32%), 131 (90%), 130, 129, 128, 119, 118, 117 (pic de base), 116 (45%), 115 (90%), 105 (68%), 104, 103, 92, 91 (90%), 79, 78, 77 (88%).

TOSYLOXY-8 DISPIRO [2.0.2.2] OCTANONE-7 (72)

A 10 mmoles d'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (15) dans 20 ml de pyridine avec agitation à 0°, on ajoute goutte à goutte une solution de 7,66 g (0,04 mole) de chlorure de tosyle dans une solution saturée de pyridine.

Lorsque l'addition est terminée, on continue l'agitation pendant 24 heures à 0°. On ajoute ensuite 20 ml d'eau pour hydrolyser l'excès de chlorure de

tosyle en prenant la précaution de ne pas dépasser 30°. On extrait le produit formé par deux fois 50 ml de chloroforme. Les phases chloroformiques sont rassemblées, lavées avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% (jusqu'à pH) puis à l'eau pure et séchées sur sulfate de sodium. Le solvant est tiré sous vide et le produit brut recristallise dans le méthanol. On obtient 2,5 g (Rdt 86%) de tosyloxy-8 dispiro[2.0.2.2]octanone-7 (79). F = 107°.

Spectre IR ($CDCl_3$) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3080 (ff), 1780 (FF), 1590 (m), 1355 (F), 1182 et 1170 (FF), 1050 (m), 1025 (F).

Spectre de RMN ($CDCl_3$) (TMS ref. externe) : δ 0,38 à 1,70 ppm (multiplet complexe) (aire 8) ; protons cyclopropaniques δ 2,47 ppm (s) (aire 3) ; protons du méthyle δ 5,50 ppm (s) (aire 1) ; proton tertiaire centré à δ 4,60 ppm (aire 4) : protons aromatiques.

Analyse $C_{15}H_{16}O_4$:			
Calc. %	C 61,64	H 5,48
Tr.	61,9	5,7

ACTION DU METHYLATE DE SODIUM EN SOLUTION METHANOLIQUE SUR LA TOSYLOXY-8 DISPIRO[2.0.2.2]OCTANONE-7 (79)

Une solution de 1 g (3,4 mmoles) de tosyloxy-8 dispiro[2.0.2.2]octanone-(79) dans 60 ml de méthanol et maintenue à 40° est ajoutée goutte à goutte sous azote en 60 mn avec agitation à une solution glacée de méthylate de sodium (30 mmoles) dans 20 ml de méthanol. On laisse revenir à température ordinaire et reposer ensuite 24 heures.

On verse ensuite l'ensemble sur 30 g de glace pilée, puis on ajoute lentement une solution d'acide chlorhydrique à 10% jusqu'à pH 4, puis quelques gouttes d'une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité. L'alcool est distillé sous pression réduite au rotavapor. Le résidu est alors repris par 50 ml d'éther et 10 ml d'une solution de carbonate de sodium à 3%.

La phase éthérée est décantée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et le solvant distillé à pression réduite. Le résidu (≃ 300 mg) est chromatographié sur colonne carbowax, 6 m, à 185°. On recueille par ordre d'élution deux pics uniques :

- 20 mn : méthoxy-8 dispiro[2.0.2.2]octanone-7 (80) (74%)
- 42 mn : méthoxy-7 dispiro[2.0.2.1]heptane carboxaldéhyde-7 (81) (26%)

La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH 1, extraite avec 2 fois 30 ml d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium et le solvant distillé sous pression réduite. Le résidu solide (40 mg) est l'acide tétraméthylène-2,2,3,3 succinique (82), identifié par son point de fusion (F = 258°) (Litt (19) F = 256°), et son spectre de RMN identique

à celui donné par DOLBIER (31).

Méthoxy-8 dispiro[2.O.2.2] octanone-7 (8O)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3080 (f), 3010 (m), 1780 (FF), 1450, 1390, 1325, 1220 (F), 1120 (F), 1045 (FF), 1020 (F), 1000 (m).

$\nu_{c=o}^{film}$: 1772 cm^{-1}

Spectre de RMN (CCl_4) : δ O,3 à 1,5 ppm (multiplet complexe) (aire 8) : protons cyclopropaniques ; δ 3,47 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle : δ 4,46 ppm (s) (aire 1) : proton tertiaire.

Spectre de masse : pic M^+ 152 ; autres pics (> 25%) 137, 129, 128, 109, 95 (pic base), 91, 90, 85, 81, 79, 77.

Méthoxy-7 dispiro [2.O.2.1] heptane carboxaldéhyde (81)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3020 (ff), 2980 (f), 2820 (f), 2710, 1725 (FF), 1320 (F), 1220, 1140 (F), 1040 (f), 1000 (f).

Spectre de RMN (CCl_4) : δ O,68 et 1,28 ppm (2 multiplets symétriques) (aire 8) : protons cyclopropaniques ; δ 3,66 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle ; δ 9,18 ppm (s) (aire 1) : proton aldéhydique.

Spectre de masse : pas de pic moléculaire, mais pic 137 (M-15) ; autre pic (> 20%) 109, 108, 81, 79 (pic de base).

Acide tétraméthylène-2,2,3,3 succinique (82)

F = 258° (sublimation) [Litt. 256-275° (19)]

Spectre IR (KBr) : 3450, 3100, 3015 (F), 2900 (F), 2715, 1685 (FF), 1440, 1205, 1145, 1080, 1045, 945

Spectre de RMN (pyridine) : 2 multiplets symétriques (A_2B_2) culminants à δ O,88 et 1,52 ppm (aire 8) : protons cyclopropaniques ; δ 14.3 ppm (s) (aire 2) : protons acides.

Spectre de masse : M^+ 170 ; autres pics : 152, 137, 125, 124, 123, 111, 107, 97, 96, 95, 81, 80, 79 (pic de base), 77.

OXYDATION A L'AIR DE LA METHOXY-8 DISPIRO [2.0.2.2] OCTANONE-7 (80) ET DU METHOXY-7 DISPIRO [2.0.2.1] HEPTANE CARBOXALDEHYDE-7 (81). OBTENTION DE L'ACIDE METHOXYCARBONYL-1' BICYCLOPROPYLECARBOXYLIQUE-1 (83)

Une solution de la méthoxy-2 cyclobutanone dispiranique 80 et du méthoxycyclopropanecarboxaldéhyde dispiranique 81 en solution diluée dans CCl_4 (α 2%) sont examinés en spectroscopie infrarouge à plusieurs jours d'intervalle.

1°) Autooxydation de la cyclobutanone dispiranique 80

La bande $\nu_{C=O}$ du carbonyle à 1775 cm^{-1} diminue d'intensité au bout de plusieurs jours au profit de deux bandes nouvelles $\nu_{C=O}$ 1725 et $\nu_{C=O}$ 1695 cm^{-1} qui deviennent uniques au bout de 20-25 jours. La solution contient en suspension un composé insoluble dans CCl_4 qui filtré est identifié (IR, RMN, point de fusion) comme étant l'acide tétraméthylène-2,2,3,3 succinique (82). (Obtenu en proportion inférieure à 3% par rapport à la méthoxycyclobutanone de départ).

La solution de CCl_4 est évaporée et le résidu examiné en RMN (solvant $CDCl_3$), est l'acide méthoxycarbonyl-1' bicyclopropylecarboxylique-1 (83). F = 105-107° (méthanol).

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3400, 3005, 2700, 2580, 1625, 1695, 1430, 1310, 1290, 1190, 1130, 1040.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) : δ 0,80 et 1,30 ppm (deux multiplets symétriques) (aire 8) : protons cyclopropaniques ; δ 3,73 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle ; δ 11,2 ppm (s) (aire 1) protons de l'acide.

Spectre de masse : pic M^+ 184 ; autres pics (> 20%) 169, 153, 152, 139, 137, 13[illegible] 126, 125, 124, 111, 109, 108, 107, 98, 97, 95, 91, 83 81, 79 (pic de base), 78, 77.

2°) Autooxydation du méthoxycyclopropanecarboxaldéhyde dispiranique (81)

Dans CCl_4 comme solvant, à côté de la bande $\nu_{C=O}$ du carbonyle de l'aldéhyde à 1725 cm^{-1} se développent une bande à 1695 cm^{-1}, dont l'intensité devient voisine de celle à 1725 cm^{-1} au bout de 20 jours et une autre bande d'intensité plus faible à 1775 cm^{-1} qui disparait au bout de 20 jours. Cette bande carbonyle à 1775 cm^{-1} est considérée comme étant la bande $\nu_{C=O}$ de la méthoxy-2 cyclobutanone dispiranique (80) supposée intermédiaire dans la réaction d'oxydation. La solution obtenue au bout de 20-25 jours contient en suspension un composé qui, filtré, est identifié (IR, fusion) à l'acide tétraméthylène-2,2,3,3 succinique (82) (quantité de ce diacide inférieure à 3% par rapport à l'aldéhyde de départ).

La solution de CCl_4 est évaporée et le résidu se révèle (IR, RMN, masse) être l'acide méthoxycarbonyl-1' bicyclopropylecarboxylique-1, identique au produ provenant de l'oxydation de la méthoxy-2 cyclobutanone dispiranique 80.

DIMETHOXY-2,2 CYCLOBUTANOL (86)

On chauffe 2 heures à 70°, 23 g (0,1 mole) de bis (triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène préparé selon (18a) dans 16 ml (0,5 mole) de méthanol. Le méthanol est ensuite distillé sous pression réduite. On obtient 9 g (68%) de diméthoxy-2,2 cyclobutanol (86).

$Eb_{15} = 85°$

Spectre IR (film) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3400 (FF), 2940, 1440, 1260, 1160, 1110.

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 1,2 à 2,1 ppm (multiplet complexe) (aire 4) ; δ 3,38 (s) (aire 1) ; δ 3,82 à 4,20 ppm (m) (aire 1).

Spectre de masse : M^+ 132, autres pics : 104, 88 (pic de base).

OBTENTION DE LA METHOXY-2 CYCLOBUTANONE (90) ET DU METHOXY-1 CYCLOPROPANE CARBOXALDEHYDE (88) PAR PASSAGE EN CPV DU DIMETHOXY-2,2 CYCLOBUTANOL (86)

a) Obtention de la méthoxy-2 cyclobutanone (90) seule.

On recueille uniquement la méthoxy-2 cyclobutanone (90) en injectant le diméthoxy-2,2 cyclobutanol (86) sur colonne QF_1 de 4 m, à 180° avec un débit lent d'hydrogène (40 ml/nm) (voir description ci-dessous).

b) Obtention du mélange méthoxy-1 cyclopropane carboxaldéhyde-1 (88) et méthoxy-2 cyclobutanone (90)

Le diméthoxy-2,2 cyclobutanol (86) est injecté dans une colonne SE 30 de 3 m à 170° (injection 200°). On recueille un mélange non séparé (chromatogramme) de méthoxy-1 cyclopropanecarboxaldéhyde-1 (88) et de méthoxy-2 cyclobutanone (90). Des différents spectres (IR, RMN, masse) de la méthoxycyclobutanone (90) et des spectres du mélange de cette cétone 90 et de l'aldéhyde 88 on peut décrire le dernier produit.

Méthoxy-2 cyclobutanone (90)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3920, 1780, 1395, 1130, 105

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 1,5 à 2,3 ppm (m) (aire 4) : protons cyclobutaniques ;

δ 3,40 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle ; δ 4,48 ppm (s) (aire 1) : proton tertiaire.

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 100 ; autres pics 72 (pic de base), 71, 58.

Méthoxy-1 cyclopropanecarboxaldéhyde-1 (88)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : bandes caractéristiques : 3090, 2820, 2720, 1725, 1450

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 1,20 ppm (s) (aire 4) : protons cyclopropaniques ; δ 3,40 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle ; δ 9,36 ppm (s) (aire 1) : proton aldéhydique.

(solvant benzène) : un multiplet A_2B_2 symétrique très serré centré à δ 0,91 ppm caractéristique du proton cyclopropanique (si l'on étale ce système sur 50Hz, on observe bien ce multiplet dont la largeur totale est de 8 Hz) ; δ 3,21 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle ; δ 9,01 ppm (s) (aire 1) proton aldéhydique.

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 100 ; autres pics (> 30%) 85, 58 (pic de base).

COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'HYDROXY-8 DISPIRO[2.0.2.2]OCTANONE-7 (14) EN PRESENCE DE METHANOL.

On chauffe en tube scellé pendant 3 h 30, 130 mg (1 mmole) d'hydroxy-8 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (14) en présence de 150 ul (5 mmoles) de méthanol. Après avoir éliminé le méthanol en excès sous pression réduite, le résidu ainsi obtenu en chromatographie (CPV) (colonne QF_1, 4 m, à 195°, débit 60 ml/ mn). On recueille par ordre d'élution :

- la méthoxy-2 dispiro [2.0.2.2] octanone-7 (80) (36%) (temps de rétention 20 mn) et le méthoxy-7 dispiro [2.0 2 2] heptane carboxaldéhyde-7 (81) (27%) (temps de rétention 41 mn), tous deux identifiés par comparaison (spectre IR et de RMN) avec des échantillons authentiques (voir p.[illegible])
- le bicyclopropyldicarboxaldéhyde-1,1' (93) (14%) (temps de rétention 50 mn)
- un composé non identifié (20%) dont le spectre IR présente une bande $\nu_{C=O}$ à 1780 cm^{-1} (temps de rétention 60 mn).

Bicyclopropyldicarboxaldéhyde-1,1' (93)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3100, 3020, 2850, 2730, 1720 (FF), 1430 (F), 1290, 1045, 1005, 915.

Spectre de RMN (CCl_4) : δ 0,89 et 1,28 ppm (2 multiplets symétriques) (aire 8) ; δ 9,03 ppm (s) (aire 2).

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 138 ; autres pics (> 25%) 137, 123, 110, 109 (pic de base) 95, 82, 81, 79.

IRRADIATION PAR LA LUMIERE SOLAIRE DE LA DISPIRO [2.0.2.2] OCTANE DIONE-7,8 (58). OBTENTION DU BIS (OXA-1 TETRAMETHYLENE-3,3,4,4 CYCLOPENTANONE-2) YLIDENE-5,5' (99)

Une solution dégazée de 0,5 g (3,7 mmoles) de dispiro [2.0.2.2] octane-dione-7,8 (58) dans 50 ml de chlorure de méthylène et 250 ml de pentane a été soumise à la lumière solaire pendant quelques heures (temps variable selon la luminosité), jusqu'à décoloration de la solution. Les solvants sont distillés et le produit solide formé est recristallisé dans l'acétone. On obtient 110 mg du dimère de la dione 58 : le bis (oxa-1 tétraméthylène-3,3,4,4 cyclopentanone-2) ylidène-5,5' (99). F = 117-120°.

Spectre IR (KBr) (cm^{-1}) : 3000 (f), 1790 à 1780 (FF), 1755 (m), 1720 (m), 1420 (ff), 1335 (m), 1280 (m), 1115, 1048, 1032, 1010 (FF), 985, 910, 890.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) : δ 0,30 à 1,8 ppm (multiplet très complexe) des proton cyclopropaniques.

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 272 ; autres pics (> 20%) 257, 244, 229 216, 215, 201, 188, 187, 173, 159, 145, 108, 91, 79 (pic de base), 77.

Analyse $(C_8H_8O_2)_2$: Calc. % C 70,58 H 5,88
Tr. 69,4 5,9

(L'imprécision de l'analyse doit être dûe à la présence d'impuretés dans l'échantillon).

IRRADIATION DE LA DISPIRO [2.0.2.2] OCTANEDIONE-7,8 (58) DANS UN MELANGE DEGAZE DE CHLORURE DE METHYLENE/PENTANE, EN PRESENCE D'ACRYLATE DE METHYLE. SYNTHESE DU [3] ROTANE-CARBOXYLATE DE METHYLE (103)

Une solution dégazée de 0,5 g (3,7 mmoles) de dispiro [2.0.2.2] octane-dione-7,8 (58) dans 50 ml de chlorure de méthylène, 50 ml de pentane et 30 ml d'acrylate de méthyle, contenue dans un tube en pyrex scellé, a été soumise à la lumière solaire pendant quelques heures jusqu'à décoloration de la solution.

(temps variable selon la luminosité). Les solvants sont distillés sous vide partiel (20 mn) et le résidu est chromatographié (colonne Carbowax 6 m, débit 150 ml/mn, injection 190°, four 180°).

On isole un produit principal, de temps de rétention 14 mn, : le [3] rotane carboxylate de méthyle (103). F = 44°.

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : 3080 (ff), 1715 (FF), 1452, 1420, 1376, 1295, 1060 (FF), 1028 (F).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ 0,45 et 1,02 ppm (2 multiplets symétriques) (aire 8) ; δ 1,10 ppm (m) (aire 3) ; δ 0,98 ppm (s) (aire 3) : protons du méthyle.

Spectre de masse : masse exacte : M^+ calc. 178,099 (pic 85%)
tr. 178,099
(autres pics (>25%) 163, 135 (100%), 107, 79.

Spectre UV : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ (nm) (ε) : 276 (56) ; 289 (57).

IRRADIATION DE LA DISPIRO [2.0.2.2] OCTANEDIONE-7,8 (56) DANS UN MELANGE NON DEGAZE DE CHLORURE DE METHYLENE/PENTANE, EN PRESENCE D'ACRYLATE DE METHYLE. OBTENTION DE L'OXA-8 DISPIRO [2.0.2.3] NONANEDIONE-7,9 (104)

Si l'on photolyse dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, mais sans prendre la précaution de dégazer la solution, on obtient en plus du [3] rotane carboxylate de méthyle (103) précédemment décrit (56%) un nouveau produit provenant d'une oxydation par l'air : l'oxa-8 dispiro [2.0.2.3] nonanedione-7,9 (104), identifié (IR, RMN, masse) par comparaison avec échantillon authentique obtenu par synthèse univoque :

Synthèse univoque de l'oxa-8 dispiro [2.0.2.3] nonanedione-7,8 (104)

On chauffe 15 heures à reflux 15 g (0,088 mole) d'acide tétraméthylène-2,2, 3,3 succinique dans 19 ml (0,24 mole) de chlorure d'acétyle et 10 ml d'anhydride acétique. Le chlorure d'acétyle est ensuite évaporé sous vide, en majeure partie et le résidu cristallisé est essoré, lavé à l'éther anhydridre et séché sous vide. On obtient 11,10 g (Rdt 83%) de l'oxa-8 dispiro [2.0.2.3] nonanedione-7,9 (104). F = 130°.

Spectre IR (KBr) (cm^{-1}) : bandes principales : 3015, 1840, 1770, 1425, 1385, 1330, 1285, 1180, 1165, 1060, 1030, 985, 960, 930 850, 740, 640.

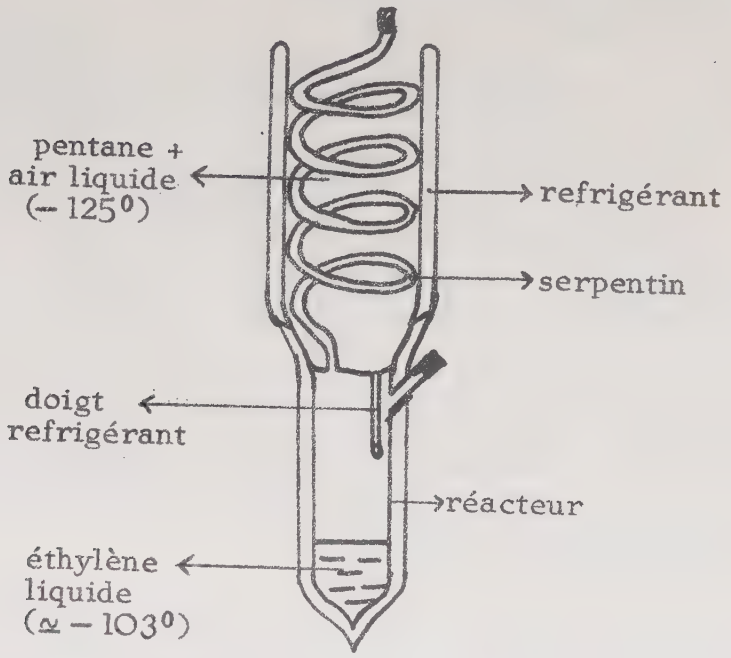
solvant $CDCl_3$: $\nu_{C=O}$ 1845 et 1775 cm^{-1}.

Spectre de RMN (CF_3COOD) : deux multiplets symétriques culminants à δ 1,13 et 1,58 ppm.

Spectre de masse : pic moléculaire M^+ 152 ; autres pics 147, 124, 96, 81, 90, 79 (pic de base).

Analyse $C_8H_8O_3$: Calc. % C 63,1 H 5,3
Tr. 62,9 5,3

PHOTOLYSE DE LA DISPIRO [2.O.2.2]OCTANEDIONE-7,8 (58) DANS L'ETHYLENE LIQUIDE. SYNTHESE DU [3] ROTANE (106)



On agite fortement (barreau magnétique) dans un Dewar en pyrex non argenté (réacteur) 300 mg de dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 (58) en suspension dans un mélange composé de 30 ml d'éthylène liquide, 20 ml de pentane et 4 ml de cyclohexane. (La solubilité de la dione 58 dans cette solution maintenue à ≃ - 103° (reflux de l'éthylène) est très faible). Le refrigérant est un autre Dewar surmontant le réacteur et comprenant un serpentin ouvert sur ce dernier. Le fluide refrigérant est composé de pentane dans lequel on ajoute de temps en temps avec agitation de l'azote liquide pour maintenir la température aux environs de - 125°. Au bout de 8 heures, bien qu'une quantité importante de dione 58 soit encore présente, on laisse revenir le refrigérant à la lumière solaire jusqu'à décoloration totale de la solution (4 heures). La presque totalité du pentane est distillée lentement. On laisse la solution résiduelle au frigidaire une nuit et le dimère cristallisé est filtré (obtenu 40 mg) et identifié par comparaison (IR, RMN) avec échantillon authentique. Le résidu est chromatographié (colonne Carbowax 6 m, four à 120°, injecteur 130°). On recueille un produit (temps de rétention 14 mn) en quantité très faible (≃ 2 µl) sortant après le cyclohexane (temps de rétention 12 mn). Le produit déposé sur le collecteur et entrainé par 300 µl de CCl_4, est le [3] rotane.

Tétracyclopropylidène ou [3]rotane (106)

Spectre IR (CCl_4) (cm^{-1}) : pas de bande d'absorption dans la région 3000 - 3100 ; 2960 et 2920 (m), 1245 (F), 1045 (FF), 840 (FF).

Spectre de RMN (CCl_4) (TMS ref. externe) : δ 0,00 ppm (1 singulet unique)

(CCl_4) (cyclohexane ref. interne) : δ 0,04 ppm (1 singulet unique)

On n'a pu dresser le spectre de masse.

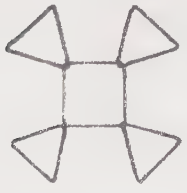
CONCLUSION GENERALE

Nous avons développé dans un premier chapitre la synthèse de six spirocyclopropylcyclobutanones, qui ont servi de modèles ou d'intermédiaires dans les séquences ayant pour but la préparation du [4] rotane et du [3] rotane, à savoir :

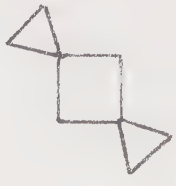
- la spirohexanone-5
- la spirohexanone-4
- la dispiro [2.1.2.1] octanone-4
- la dispiro [2.O.2 2] octanone-7
- la trispiro [2.O.2.O.2.1] décanone-1O
- la dispiro [2.O.2.2] décanedione-7,8

La synthèse de ces composés fait appel à des méthodes variées, telles que l'électrolyse, l'hydrogénolyse, la condensation acyloine, les solvolyses, les oxydations, etc.... La préparation de la dione a permis la mise au point d'une méthode de synthèse très rapide des cyclobutanediones-1,2 par action du brome sur les bis (triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène.

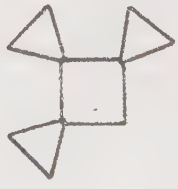
Dans un deuxième chapitre, est exposée la séquence des réactions aboutissant à la préparation du [4] rotane et des deux autres hydrocarbures inconnus de la série :



[4] rotane



Dispiro [2.1.2.1] octane



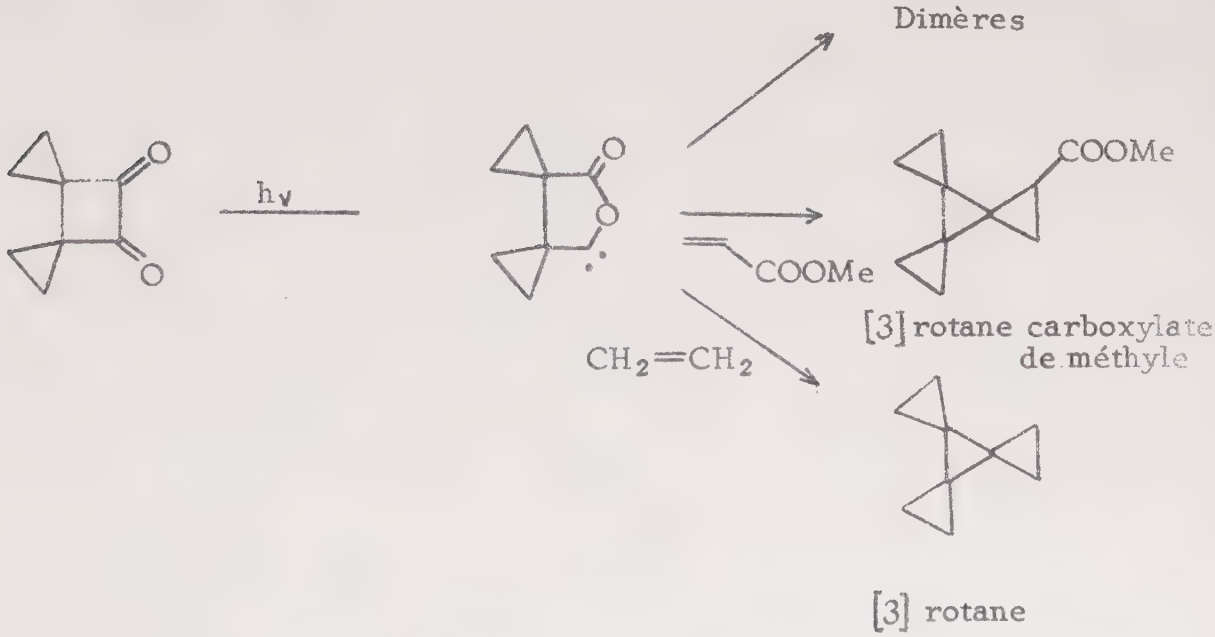
Trispiro [2.O.2.O.2.1] décane

Ces hydrocarbures sont obtenus à partir des spirocyclopropylcyclobutanones correspondantes par transformation du carbonyle en groupe spirocyclopropyle au moyen d'une réaction de WITTIG, suivie d'une réaction de SIMMON

Le [4] rotane possède une stabilité thermique remarquable : il est inchangé après 1 heure de chauffage à 300°. Mais, son absorption UV dans le domaine 250 - 280 nm n'a pas la structure fine constatée pour le [5] rotane

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de quelques composés de la série du [3] rotane mettant en jeu des réactions de régression de cycle $C_4 \longrightarrow C_3$ qui ont permis de passer du système dispiro [2.O.2 1] octane au système dispiro [2.O.2.1]heptane .

En particulier, en irradiant par la lumière solaire la dispiro [2.O.2.2] octanedione-7,8 en présence d'acrylate de méthyle d'une part, d'éthylène liquide d'autre part, on a pu obtenir, via un oxocarbène, le [3] rotane carboxylate de méthyle et le [3] rotane respectivement :



Nous avons étudié enfin les propriétés spectrales des spirocyclopropyl- cyclobutanones, du [4] et [3] rotane et des rotanes imparfaits ainsi synthétisés

l'incidence de l'augmentation de la tension de cycle et de la conjugaison cyclopropyle - groupe de liaisons $>C=O$ et $>C=CH_2$ sur les spectres de RMN, IR et UV est précisée. Ces résultats sont comparés avec ceux de la série du [5] rotane.

La stabilité des [4] et [3] rotanes est discutée, notamment sur la base des calculs théoriques des états d'hybridation des liaisons du cycle central.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.L. RIPOLL, J.C. LIMASSET et J.M. CONIA - Tetrahedron, 1970, 27, 2431.

2 - N. LOZAC'H - Nomenclature en Chimie Organique, Ed. Masson, 1967, 91.

3 - R.W. SHORTRIDGE, R.A. CRAIG, K.W. GREENLEE, J.M. DERFER et C.E. BOORD - J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 946.

4 - D.E. APPLEQUIST, G.F. FANTA et B.W. HENRICKSEN - J. org. Chem., 1958, 23, 1715.

5 - D.E. Mc GREER - Canad. J. Chem., 1960, 38, 1638.

6 - P. LERIVEREND et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1966, 121.

7 - M. AVRAM, C.D. NENITZESCU et M. MAXIM - Berichte, 1957, 90, 1425.

8 - D.E. APPLEQUIST et W.A. BERNETT - Tetrahedron Letters, 1968, 3005.

9 - J.E. CHRISTENSEN - Diss. Abst. 68-14, 593.

10 - J.C. LIMASSET, Ph AMICE et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1969, 3981.

11 - J.P. DAVREUX et A. BRUYLANTS - Bull. Classe des Sciences, Académie Royale de Belgique, 1968, 54, 823.

12 - K.V. SCHERER et R. KATSUMOTO - Tetrahedron Letters, 1967, 32, 3079.

13 - W. KIRMSE et S. SCHNEIDER - Chem. Ber., 1969, 102, 2440.

14 - R. MAURIN et M. BERTRAND - Bull. Soc. chim., 1971, 998.

15 - B. BRAILLON, J. SALAUN, J. GORE et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1964, 1981.

16 - J.M. CONIA, J. SALAUN - Accounts of Chem. Research, 1972 (sous presse).

17 - P. de MAYO - Molecular Rearrangement, Interscience Publishers, Ch. XVI., 1964.

18 - a) K. RUHLMANN, H. SEEFLUTH et H. BECKER - Chem. Ber., 196[illegible] 100, 3820.
b) J.J. BLOOMFIELD - Tetrahedron Letters, 1968, 587.

19 - L. EBERSON - Acta Chem. Scand., 1959, 13, 40.

20 - J.M. CONIA et J.P. SANDRE - Bull. Soc. chim., 1963, 744.

21 - E.F. ULLMANN et W.J. FANSHAWE - J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2379.

22 - R.B. WOODWARD, F. SONHEIMER, D. JAUB, K. HEUSLER, W.M. Mac LAMORE - J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 4225.

23 - J.A. MARSHALL et H. ROEBKE - J. Org. chem., 1969, 34, 4188.

24 - M. HANACK, S. BOCHER, I. HERTERICH, K. HUMMEL et V. VOTT Ann. Chem., 1970, 733, 5.

25 - W.G. DAUBEN et R.E. WOLF - J. Org. chem., 1970, 35, 375.

26 - a) Ya M. SLOBODIN et M.V. BLINOVA - Zh. obshch. Khim., 1954, 24, 621 (cf Chem. Abstr., 49, 5317).

b) R.W. SHORTRIDGE, R.A. CRAIG, K.W. GRENLEE, J.M. DERFF et C.A. BOORD - J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 946.

27 - Ya M. SLOBODIN et M.V. BLINOVA - Zh. obshch. Khim., 1953, 23, 1994 (cf Chem. Abstr., 49, 3835).

28 - a) J.M. CONIA, P. LERIVEREND et J.L. BOUKET - Tetrahedron Letters, 1964, 3189.

b) P. LERIVEREND et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1966, 116 et 12

29 - P. LERIVEREND et J.M. CONIA - Travaux non publiés.

30 - Handbook of Chemistry and Physics, p.c - 156.

31 - W.R. DOLBIER Jr, D. LOMAS, P. TARRANT - J. amer. chem. Soc. 1968, 90, 3594.

32 - J.M. CONIA et J.C. LIMASSET - Bull. Soc. chim., 1967, 1936.

33 - A.W. JOHNSON - Ylid Chemistry, Academic Press, 1966, Chap. 4, 141.

34 - R.E. IRELAND et L.N. MANDER - J. Org. chem., 1966, 31, 2540.

35 - A.C. COPE, J.W. BARTEL et R.D. SMITH - Organic Synthesis, Vol. 4, 218.

36 - R. BLOCH, J.M. DEDIEU et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1970, 1875.

37 - Ac de GROOT, D. OUDMAN et H. WYNBERG - Tetrahedron Letters, 1969, 1529.

38 - J.D. ALBRIGHT et L. GOLDMAN - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4214 et 1967, 89, 2416.

39 - M. Van DYKE et N.D. PRITCHARD - J. chem. Soc., 1967, 32, 3205.

40 - J.J. BLOMFIELD et R.E. MOSER - J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5625.

41 - K. RUHLMANN et S. POREDDA - J. prakt. chem., 1960, 12, 18.

42 - H. WYNBERG, S. REIFFERS et J. STRATING - Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1970, 89, 982.

43 - H.D. SCHARF, N. DROSTE et R. LICHIG - Angew. Chem. Inter., 1968, 7, 215.

44 - J.J. BLOMFIELD, J.R.S. IRELAND et A.B. MARCHAND - Tetrahedron Letters, 1968, 5647.

45 - D.E. APPLEQUIST et J.A. LANDGREBE - J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1543.

46 - E. BUCHTA et A. KRONIGER - Chimia, 1969, 23, 225.

47 - A.P. KRAPCHO et D.E. HORN - Tetrahedron Letters, 1969, 4537.

48 - J.L. RIPOLL et J.M. CONIA - Résultats non publiés.

49 - G. CAINELLI, F. BERTINI, P. GRASSELLI et G. ZUBIANI - Tetrahedron Letters, 1967, 5153.

50 - R.J. RAWSON et I.T. HARRISON - J. Org. chem., 1970, 35, 2058.

51 - P. LE PERCHEC et J.M. CONIA - Tetrahedron Letters, 1970, 19, 1587.

52 - A.J SCHIPPERIJN - Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 1971, 90,1110.

53 - a) R. BRESLOW - "Molecular Rearrangements", Vol. I.
b) P. de MAYO - Ed. Intersciences Publ. - New York, 1963, 233-294.

54 - J.M. CONIA et J.L. RIPOLL - Bull. Soc. chim., 1963, 755.

55 - J. SALAUN et J.M. CONIA - Tetrahedron Letters, 1968, 43, 4545.

56 - J.M. CONIA et J. SALAUN - Bull. Soc. chim., 1964, 1957.

57 - K.B. WIBERG et B.A. HESS - J. amer. chem. Soc., 1968, 89, 1967.

58 - J. SALAUN et J.M. CONIA - Chem. Commun., 1970, 20, 1358.

59 - A.W. FORT - J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2625.

60 - F.G. BORDWELL et A.C. KNIPPE - J. amer. chem. Soc., 1971, 14, 3416.

61 - A.P. SCHAAP - Tetrahedron Letters, 1971, 21, 1758.

62 - M. MOUSSERON, R. JACQUIER et A. FONTAINE - Bull. Soc. chim. 1952, 767.

63 - E.A. GUGGENHIEM - Trans. Faraday. Soc., 1949, 45, 714.

64 - A. de GROOT, D. OUDMAN et H. WYNBERG - Tetrahedron Letters, 1969, 20, 1529.

65 - R.F.C. BROWN et R.K. SOLLY - Tetrahedron Letters, 1966, 2, 169.

66 - H.A. STAAB et J. IPAKTSCHI - Tetrahedron Letters, 1966, 6, 583

67 - H.A. STAAB et J. IPAKTSCHI - Chem. Ber., 1968, 101, 1457

68 - J. RIGAUDY et N. PAILLOUS - Tetrahedron Letters, 1966, 4825.

69 - N.J. TURRO et R.M. SOUTHAM - Tetrahedron Letters, 1967, 6, 545.

70 - a) G.W. PEROLD et G. OURISSON - Tetrahedron Letters, 1969, 44, 3871.
b) R.S. GIVENS et N.F. OETTLE - J. amer. chem. Soc., 1971, 93 3963.

71 - J. STRATING, A.H. ALBERTS et H. WYNBERG - Chem. Commu,, 1970, 818.

72 - D.R. MORTON, E. Lee RUFF, R.H. SOUTHAM et N.J. TURRO - J. amer. chem. Soc., 1969, 92, 4349.

73 - A.D. WALSH - Trans, Faraday Soc., 1949, 45, 179.

74 - C.A. COULSON et W.E. MOFFITT - J. chem. Phys., 1947, 15, 151.

75 - M. RANDIC et L. JAKAB - Croatica Chemi. acta., 1970, 42, 425.

76 - E. VOGEL - Angew. Chem., 1960, 72, 4.

77 - S.W. STALEY - J. amer. chem. Soc., 1967; 89, 1532.

78 - D.J. PATEL, M.E.H. HOWDEN et J.D. ROBERTS - J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3218.

79 - R. LYNDEN-BELL et N.SHEPPARD - Proc. Roy. Soc., 1962, A 269 385.

80 - C.U. PITTEMAN Jr, G.A. OLAH - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5123.

81 - E.J. GOLDISH - Chem. Educ., 1959, 36, 408.

82 - a) L. JORIS, P. Von R. SCHELYER et R. GLEITER - J. amer. chem. Soc., 1948, 90, 327.
b) M. OKI, H. IWAMURA, J. MURAYAMA et I. OKA - Bull. Soc. chim Jap., 1968, 42, 1986.

83 - G.E. SCHENCK et F.A.L. ANET - Tetrahedron Letters, 1971, 29, 277

84 - K.B. WIBERG et B.J. NIST - J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 1226.

85 - W.A. BERNETT - Chem. Educ., 1967, 44, 17.

86 - a) G.T. KARABATSOS et H. HSI - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2998.
b) G.L. CLOSS et H.B. KUNGER - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3265.
c) W. LUTTKE et A. de MEIJERE - Angew. Chem. Inter. Ed., 1966, 5, 512.
d) G.R. De MARE et J.S. MARTIN - J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5033.

87 - L.S. BARTELL, J.P. GUILLORY et A.J. PARKS - J. phys. Chem., 1965, 69, 3043.

88 - H.G. RICHEY et J.M. RICHEY - J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 4971.

89 - A. de MEIJERE et W. LUTTKE - Chem. Ber., 1966, 99, 2155.

90 - R. HOFFMANN - Tetrahedron Letters, 1965, 43, 3819.

91 - P. BISCHOF, R. GLEITER, E. HEILBRONNER, V. HORNUNG et G. SCHRODER - Helv. chim. Acta, 1970, 53, 1645.

92 - M. RANDIC et Z. MAJERSKI - J. chem. Soc. (B), 1968, 1289.

93 - J.L. PIERRE et P. ARNAUD - C. R.Acad. Sci., 1966, 263 B, 557.

94 - E.M. KOSOWER et M. ITO - Proc. chem. Soc., 1962, 25.

95 - a) J.P. PETE - Bull. Soc. chim., 1967, 357.
b) W.G. DAUBEN et G. N. BEREZIN - J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 3449.
c) R. FRAISSE-JULIEN et C. FREJAVILLE - Bull. Soc. chim., 1970, 819.

96 - M. RANDIC et L. JAKAB - Croatica Chemi acta, 1970, 42, 425.

97 - G.I. POSS, G.E. ARTH, R.E. BEYLER et L.H. SARETT - J. amer. chem. Soc., 1956, 75, 422.

98 - E. Le GOFF - J. Org. chem., 1964, 29, 2048.

99 - J.M. CONIA et J.P. SANDRE - Bull. Soc. chim., 1963, 744.

100 - H.D. SCHARF, W. DROSTE et R. LICHIG - Angew. Chem. Inter. Ed. 1968, 7, 215.

101 - R. MAURIN et M. BERTRAND - Tetrahedron Letters, 1970, 1307.

102 - B. BRAILLON, J. SALAUN, J. GORE et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim., 1964, 1981.

103 - W.R. DOLBIER, K. AKIBA, J.M. RIEMANN, C.A. HARMON, M. BERTRAND, A. BEZAGUET et M. SANTELLI - J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 3933.

104 - J.M. CONIA, J. GORE, J. SALAUN et L. RIPOLL - Bull. Soc. chim., 1964, 1976.